SANS CLASSIFICATION

DEFENCE RESEARCH ESTABLISHMENT
CENTRE DE RECHERCHES POUR LA DÉFENSE
VALCARTIER, QUÉBEC

DREV – TR – 1999-120

Unlimited Distribution / Distribution illimitée

Évaluation des vapeurs provenant de mines enfouies : Théorie de la partition et du transport des explosifs dans les sols

R. Durocher, S. Désilets, P. Noël[1], C. Bordeleau[1], T.F Jenkins[2], M. E. Walsh[2]

[1]Royal Military College of Canada, RMC, Kingston, Canada
[2]US Army Corps of Engineers, Cold Regions Research and Engineering Laboratory,

March/Mars 2001

Approved by / approuvé par

Section Head / Chef de section

Date 22 Février 2001

AVERTISSEMENT

Les renseignements ci-dessus sont la propriété de Sa Majesté et sont communiqués au destinataire, étant entendu qu'ils seront utilisés uniquement à des fins d'information et d'évaluation. Toute utilisation à des fins commerciales, notamment à des fins de fabrication, est interdite. La diffusion de la présente publication ou de son contenu à des tiers est interdite sans le consentement écrit préalable du MDN du Canada.

© Sa Majesté la reine, représentée par le ministre de la Défense nationale, 2001

ABSTRACT

The aim of this work was to evaluate the level of vapours from explosives in buried landmines. Calculations were performed taking into account partitions and transport phenomena of explosives in soils. These data were calculated by using a theoretical model combined with experimental measurements of explosives in soils (TNT and 2,4 DNT). The mine site located at Defence Research Establishment Suffield (DRES) had been prepared two years before the measurements and contained seven different mine types, mostly antitank (two types of anti-personnel mines were planted). Calculations were performed on the two mine types that showed the highest concentration of explosives in soils.

The study found that the level of trace explosives coming from buried mines was very low and that the concentration of chemical compounds was distributed as follows: Around 95 % of the overall concentration was found in solid phase, around 5 % in the liquid phase; and less than 1,9E-7 % in the vapour phase. The vapour phase concentration at the soil surface after 1000 days was estimated to be less than 8,3 ppq v/v (parts per quadrillion 10^{-15}) for TNT and less than 12 ppq v/v for 2,4-DNT. This concentration was at least 1000 times less than the detection limit of any electronic system as well as the dog. It suggests that the mines could be identified by an electronic system only by performing explosive detection in soils (as opposed to vapour detection). Consequently, these results suggest that dogs find buried landmines in two steps : 1) Identification in the vapour phase of a smell other than explosives (possibly a human scent or another organic volatile compounds related to the presence of explosives) 2) Confirmation of a mine by sniffing soil particles containing explosives in the solid phase.

RÉSUMÉ

Dans le but d'évaluer la teneur en vapeur d'explosifs provenant de mine enfouies, des calculs faisant intervenir la partition et les phénomènes de transport des explosifs dans les sols ont été effectués. Ces donnés ont été calculées à l'aide d'un modèle théorique combiné à des mesures d'analyse d'explosifs dans les sols (TNT et 2,4-DNT). Le site de mines situé au Centre de recherches pour la défense Suffield (CRDS) avait été préparé deux ans auparavant et contenait sept types de mines, pour la plupart antichar (deux types de mines antipersonnel avaient été

plantés). Les calculs ont été effectués sur les deux types de mines qui avaient la plus forte concentration d'explosifs dans les sols.

L'étude nous a permis de constater que l'empreinte chimique d'une mine enfouie est très faible et que la concentration de composés chimiques est répartie dans les trois phases du sol de la façon suivante : environ 95 % de la concentration totale se retrouve en phase solide, environ 5 % en phase liquide et moins de 1,9E-7 % en phase vapeur. La concentration en phase vapeur à la surface du sol après 1000 jours a été estimée à moins de 8,3 ppq v/v (parties par quadrillion 10-15) pour le TNT et à moins de 12 ppq v/v pour le 2,4-DNT. Cette concentration est au moins 1000 fois plus faible que la limite de détection des meilleurs systèmes d'odorat électronique, ainsi que celle des chiens. Ceci suggère que les mines pourraient être identifiées par un nez électronique seulement en effectuant la détection d'explosifs dans le sol (en opposition à la détection des vapeurs). Par conséquent, ces résultats suggèrent que le reniflage fait par les chiens s'effectue en deux étapes : 1) Identification d'odeurs en vapeur autres que celles de l'explosif (possiblement une odeur humaine ou d'autres composés organiques volatils reliés à l'explosif) 2) confirmation de la présence de mines par le reniflage de particules de sols contenant des explosifs en phase solide.

TABLE DES MATIÈRES

ABSTRACT i

RÉSUMÉ i

FICHE DE SYNTHESE iv

LISTE DES FIGURES/TABLEAUX vi

LISTE DES SYMBOLES vii

1 INTRODUCTION 1

2 PHÉNOMÈNES DE PARTITION DES COMPOSÉS DANS LE SOL 3

2.1 Modèle général 3
2.2 Modèle de partition des CCRE dans le sol 5
2.3 Partition dans l'eau du sol 6
2.4 Partition dans l'air du sol 10
2.5 Partition dans les particules solides du sol 12
2.6 Coefficients de partition 16
2.7 Sommaire 19

3 PHÉNOMÈNE DE TRANSPORT ET DÉVELOPPEMENT DU MODÈLE MATHÉMATIQUE 20

3.1 Modèle mathématique général 20
3.2 Conditions initiales et limites du système 23
3.3 Solution du modèle mathématique 24
3.4 Évaluation des paramètres 26

4 VÉRIFICATION DU MODÈLE BASÉ SUR LES DONNÉES EXPÉRIMENTALES 30

4.1 Essais effectuées au Centre de recherche pour la défense Suffield (CRDS) 30
4.2 Validation du modèle avec les résultats expérimentaux 32
4.3 Interprétation des résultats 37

5 PRÉDICTION D'EMPREINTES CHIMIQUES DES MINES 39

5.1 Paramètres utilisés et résultats 39
5.2 Sommaire 43

RÉFÉRENCES 46

ANNEXE A 49

ANNEXE B 52

ANNEXE C 55

FICHE DE SYNTHÈSE

Les nombreux conflits armés des dernières décennies ont laissé un héritage peu enviable pour les populations voulant reprendre leur routine quotidienne. On estime à ce jour que plus de 100 millions de mines sont enfouies dans le monde, et ce nombre augmente au rythme de 2,5 millions par année (réf. 1). Ces mines enfouies gisent en silence en attente d'une victime. Les mines font plus de 2000 victimes innocentes chaque mois. Face à ce problème, plusieurs organismes nationaux et internationaux coordonnent les opérations de déminage afin de réduire le nombre de victimes et permettre à la population de réintégrer de façon sécuritaire leur résidence.

Plusieurs programmes de recherches et développement ont été entrepris pour mettre au point des moyens plus efficaces de détection des mines enfouies. Une des technologies évaluées est la détection en traces de composés volatils par système d'odorat électronique. Cette technique permet de détecter de très faibles concentrations d'explosifs qui diffusent à travers les parois de mines et le sol. Les chiens peuvent détecter les traces d'explosifs avec un certain degré d'efficacité. La volonté de reproduire et d'améliorer l'odorat du chien de façon artificielle a suscité un grand intérêt au sein de la communauté scientifique militaire internationale.

La mise au point d'un système de détection d'explosifs en traces et l'évaluation sommaire des explosifs dans le sol et sous forme de vapeur ont été effectués par le CRDV au cours des dernières années. Lors de ces essais, la technologie utilisée s'est avérée peu efficace dans la détection des vapeurs d'explosifs provenant de mines enfouies. Par conséquent il s'avère que le seul moyen de détecter les explosifs provenant de mines serait d'effectuer une détection directe dans les sols en phase solide (en opposition à la détection de vapeurs à la surface du sol). Ces technologies de détection des mines sont présentement en développement et l'organisme américain DARPA subventionne abondamment des recherches dans ce domaine. Le CRDV a mené une collaboration avec les États Unis dans ce domaine.

Dans cette recherche on a étudié les aspects suivants : les phénomènes qui régissent la diffusion, le transport et la partition des composés chimiques relatifs aux explosifs dans le sol. Cette étude a pour but d'identifier et de mieux comprendre les phénomènes qui affectent la diffusion

d'explosifs dans la matrice du sol et de mettre au point un modèle permettant de prédire le type d'empreinte chimique produit par une mine enfouie.

Le projet a permis de définir deux modèles mathématiques permettant de prédire et de simuler les empreintes chimiques générées par des mines enfouies. Ainsi, la combinaison du modèle de partition et du modèle de transport des explosifs dans le sol permet de déterminer de façon théorique les proportions et les concentrations de composés chimiques qui se retrouvent dans les sols sous différentes phases : solide, aqueuse et gazeuse.

On a déterminé que la grande majorité des composés chimiques relatifs aux explosifs se retrouvaient à l'état solide ainsi que dans la phase aqueuse dans le sol. Très peu de composés sont présents à l'état gazeux. Pour un type de mine particulier, la TMA-4, la concentration d'explosifs en vapeur à la surface du sol serait de l'ordre de ppq v/v, pour une mine enfouie à une profondeur de 15 cm après environ 1000 jours.

Selon les technologies de détection évaluées, aucun système électronique n'est présentement en mesure de détecter des concentrations de composés volatils à de si faibles concentrations. En effet, la limite de sensibilité des systèmes électroniques est présentement de l'ordre du ppt v/v pour les vapeurs d'explosifs et de l'ordre du ppb m/m en phase solide dans les sols. En contrepartie, les chiens affichent une sensibilité similaire (réf. 2,3,4,5,6,7) aux vapeurs d'explosifs ce qui n'explique pas leur aptitude connue à identifier les mines. Cependant, les chiens possèdent des mécanismes leur permettant d'identifier des odeurs autres que celles des explosifs. Cette combinaison d'informations additionnelles est probablement à l'origine de l'efficacité supérieure du chien à détecter la présence de mines enfouies. Il faudrait alors s'inspirer de ces mécanismes pour le développement d'un détecteur électronique.

LISTE DES FIGURES

FIGURE 1 - Modèle de mobilité des CCRE, utilisé pour la détection de traces de mines. 4
FIGURE 2 - Schéma de la partition des composés dans l'eau du sol. 7
FIGURE 3 - Schéma de la partition des composés en phase vapeur dans l'air du sol 11
FIGURE 4 - Schéma de la partition des composés en phase solide dans les particules du sol.... 12
FIGURE 5 - Partition des composés chimiques dans un sol glaiseux. 18
FIGURE 6 - Partition des composés chimiques dans un sol sablonneux 18
FIGURE 7 - Diffusion à travers un volume de contrôle 21
FIGURE 8 - Schéma des conditions initiales et limites du système. 23
FIGURE 9 - Concentration en fonction de la distance de la source et du temps d'enfouissement utilisant l'équation (27) avec Co=100 g/cm^3, D=0.01 cm^2/jour. 25
FIGURE 10 - Concentration en fonction de la distance de la source et du temps d'enfouissement utilisant l'équation (27) avec Co=100 g/cm^3, D=0.1 cm^2/jour. 26
FIGURE 11 - Comparaison de résultats expérimentaux avec le modèle développé pour une mine TMA-4, TNT. 33
FIGURE 12 - Comparaison de résultats expérimentaux avec le modèle développé pour une mine TMA-4, 2,4DNT. 34
FIGURE 13 - Comparaison de résultats expérimentaux avec le modèle développé pour une mine TMA-3, TNT. 35
FIGURE 14 - Comparaison de résultats expérimentaux avec le modèle développé pour une mine TMA-3, 2,4DNT. 36

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 1 - Porosité totale (θ_t) de certains types de sols (Ref. 11). 8
TABLEAU 2 - Point de rétention et point d'assèchement de certains types de sols (Ref. 12). 9
TABLEAU 3 - Propriétés chimiques de certains composés explosifs retrouvés dans les mines (valeurs mesurées à 20°C) (Ref. 9). 10
TABLEAU 4 - Constante d'adsorption estimée pour les CCRE (à 20°C). 15
TABLEAU 5 - Densité typique de certains types de sols (Ref. 14) 16
TABLEAU 6 - % de Partition des composés chimiques dans des sols glaiseux et sablonneux... 17
TABLEAU 7 - Valeurs estimées de D_{diff} pour le TNT et le 2,4DNT 27
TABLEAU 8 - Concentration de CCRE à la surface de différentes mines (Ref. 19). 29
TABLEAU 9 - Résumé des résultats d'essais effectués au CRDS 32
TABLEAU 10 - Estimation des paramètres C_o et D_{eff} par interpolation linéaire. 32
TABLEAU 11 - Paramètres utilisés pour la prédiction des empreintes chimiques des mines. 40
TABLEAU 12 - Prédiction des concentrations de TNT et de 2,4DNT pour une mine TMA-4 enfouie à 15cm pendant une période de 1000 jours. 42

LISTE DES SYMBOLES

2,4-DNT : 2,4-Dinitrotoluène

ppb v/v : parties par billion Volume/Volume (10^{-9})

ppb p/p : parties par billion Poids/Poids (10^{-9})

ppt v/v : parties par trillion Volume/Volume(10^{-12})

ppt p/p : parties par trillion Poids/Poids (10^{-12})

ppq v/v : parties par quadrillion Volume/Volume (10^{-15})

ppq p/p : parties par quadrillion Poids/Poids (10^{-15})

TNT : 2,4,6-Trinitrotoluène

CCRE : Composés Chimiques Relatifs aux Explosifs

DARPA : Defense Advanced Research Projects Agency (USA)

HPLC : High Performance Liquid Chromatography

1.0 INTRODUCTION

On a évalué le potentiel des détecteurs de traces d'explosifs pour identifier la présence de mines de façon sommaire au CRDV (réf. 8). A la suite de ces tests il a semblé que la détection des mines au moyen de cette technologie ne serait possible qu'en détectant les explosifs dans les sols (par opposition à la détection des vapeurs d'explosifs). La documentation récente faisant état du sujet suscite beaucoup d'intérêt de la part des États-Unis (réfs. 9,10) et de certains pays d'Europe (Suède et Hollande). De plus, un système canadien a été mis au point il y a quelques années en collaboration avec la compagnie Intelligent Detection System (IDS) située à Ottawa. La description de ce système de même que les résultats de tests effectués sur le site de Suffield ont été rapportés (réfs. 11,12). A la suite de ces travaux il est apparu que la concentration des explosifs provenant des mines augmentait graduellement dans les sols. Cependant, l'évaluation réelle des concentrations en vapeur de surface et dans les sols n'a pas été rapportée dans la littérature. Ce rapport décrit les résultats d'un modèle combinant les données expérimentales d'analyse des explosifs dans les sols ainsi que les calculs semi-théoriques de partition et de diffusion des explosifs.

Un des problèmes associés à la détection de traces d'explosifs dans le sol réside dans le manque de compréhension des phénomènes de partition, de transport et de transformation des composés explosifs dans l'environnement souterrain (réf. 13). Les phénomènes de partition sont à l'origine de la séparation des composés dans les différentes phases physiques du sol, soit les phases acqueuse, solide et vapeur. Les phénomènes de transport sont ceux qui régissent le mouvement des composés dans chaque phase du sol. Le but de ce rapport est donc d'effectuer une évaluation initiale des phénomènes qui influencent le comportement et le mouvement des composés chimiques dans le sol afin de permettre de prédire et de simuler le type de signal chimique produit par les mines enfouies. Pour mieux comprendre et évaluer l'importance des phénomènes de partition et de transport on a mis au point un modèle mathématique permettant de simuler l'empreinte chimique des mines. Celui-ci sera utilisé pour évaluer les paramètres qui affectent l'empreinte chimique des mines et pour indiquer la nature du signal chimique produit. Ces résultats permettront

d'optimiser les détecteurs afin de détecter les meilleurs signaux chimiques présents dans l'environnement.

Le modèle mis au point est basé sur les phénomènes connus qui font intervenir la mobilité des contaminants organiques dans le sol. La plus grande partie des données utilisées sont tirées du livre, *Mobility and Degradation of Organic Contaminants in Subsurface Environments* (réf. 14). L'article publié par James M. Phelan et Stephan W. Weeb du Sandia National Laboratories (réf 15) sert de référence dans l'application particulière du modèle aux mines et de base de données pour l'évaluation de certains paramètres nécessaires.

2.0 PHÉNOMÈNES DE PARTITION DES COMPOSÉS DANS LE SOL

Ce chapitre identifie les phénomènes qui agissent sur les composés chimiques relatifs aux explosifs (CCRE) dans le sol et développe un modèle de partition des composés dans les phases solide, aqueuse et vapeur. Puisque les partitions de composés dépendent des caractéristiques du sol et des composés, ce modèle nous permettra de prédire dans quel état et en quelle quantité les composés seront retrouvés en fonction des caractéristiques et des propriétés de sol données.

2.1 Modèle général

L'étape initiale du modèle consiste à identifier les phénomènes qui affectent la mobilité et la partition des composés dans le sol. Un modèle simplifié, basé sur les phénomènes de mobilité des contaminants organiques, a été adapté aux particularités des CCRE afin d'identifier les effets qui régissent leur mobilité et leur partition dans le sol.

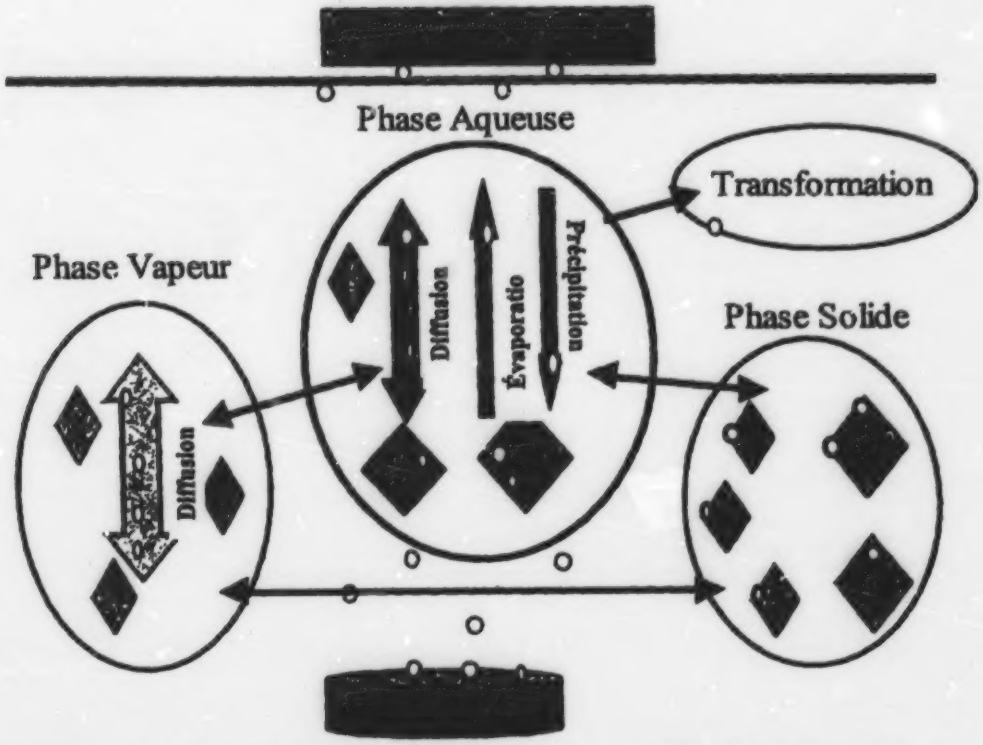


FIGURE 1 - Modèle de mobilité des CCRE utilisé pour la détection de traces de provenant des mines.

La figure 1 est un modèle qui démontre les processus de transport, de partition et de transformation qui influencent le mouvement et la quantité de CCRE dégagée par les mines. Ce modèle est valide pour les mines enfouies dans la zone non saturée du sol (au-dessus de la nappe d'eau souterraine). À la source, des vapeurs chimiques sont émises de la mine par diffusion à travers ses parois ou par les joints d'étanchéité. Ces fuites forment une concentration initiale de composés à la surface de la mine, et cette concentration initiale variera selon les propriétés physiques propres aux mines et selon le type de composé. Les composés à la surface de la mine seront ensuite répartis dans les phases aqueuse, solide et vapeur dans le sol. La quantité de composé dans chacune de ces phases dépendra des propriétés physiques du sol et des propriétés chimiques des composés. Les composés dissous dans la phase aqueuse pourront être transportés jusqu'à la surface par évaporation, entraînés en profondeur par infiltration des eaux de pluie et diffusés par

gradient de concentration. Une quantité de composé se logera dans les grains du sol pour s'y immobiliser temporairement. Les composés en phase vapeur seront transportés dans l'air du sol, principalement par diffusion provoquée par les gradients de concentration. D'autres phénomènes, tels que la transformation des CCRE par les microbes du sol et les racines de la végétation, vont aussi influencer la quantité de CCRE retrouvée dans le sol.

Afin de simplifier le modèle de transport et de partition des CCRE dans le sol, le modèle sera développé en tenant compte des hypothèses suivantes :

- la transformation bactérienne et végétale des CCRE est négligeable ;
- le transport des CCRE se fait en une direction perpendiculaire au plan des mines ;
- le sol possède des propriétés isotropes constantes en espace et en temps ; et
- les mines sont enfouies dans la zone non saturée du sol.

Les phénomènes suivants qui régissent le transport des composés chimiques dans le sol seront évalués et considérés dans le développement de notre modèle :

- la diffusion des CCRE dans la phase vapeur ;
- le transport des CCRE en phase aqueuse dans l'eau mobile du sol (infiltration et évaporation)
- la diffusion des CCRE en phase aqueuse ; et
- les partitions des CCRE entre les phases aqueuse, vapeur et solide.

2.2 Modèle de partition des CCRE dans le sol

Le modèle de partition mis au point par Jury et al. en 1983 (réf. 16) est utilisé pour déterminer les partitions de concentration de CCRE dans les phases étudiées. Selon les études effectuées, la concentration totale d'un composé dans le sol peut être évaluée comme :

$$C_T = \rho_b C_s + \theta_l C_l + \theta_a C_v \quad (1)$$

où :

C_T= concentration totale (g de composé/cm^3 de sol) ;

ρ_b = densité entassée du sol (g de sol/cm^3 de sol)

C_s = concentration adsorbée par les particules solide du sol (g de composé/g de sol)

θ_l = le contenu volumétrique d'eau dans le sol (cm^3 d'eau/ cm^3 de sol)

C_l = concentration dissoute dans la phase aqueuse (g de composé/ cm^3 d'eau dans le sol)

θ_a = le contenu volumétrique d'air dans le sol (cm^3 d'air/cm^3 de sol)

C_v = concentration en phase vapeur dans le sol (g de composé/cm^3 d'air dans le sol)

L'équation (1) démontre à quel point les propriétés du sol sont responsables de la partition des concentrations de composés dans les différentes phases. Les paramètres de l'équation (1) peuvent être calculés à l'aide des caractéristiques physiques et chimiques des sols et des composés. Le développement détaillé des phénomènes qui régissent la partition des composés dans chacune des trois phases est décrit dans les sections qui suivent.

2.3 Partition dans l'eau du sol

La figure 2 est une représentation graphique des phénomènes impliqués dans la partition des composés dans l'eau du sol. La partition des composés dans l'eau du sol peut s'effectuer dans l'eau mobile et l'eau stagnante du sol. L'eau du sol est mobilisée lorsqu'une grande proportion de la porosité totale du sol est occupée par l'eau. L'eau s'infiltrera alors sous l'effet de la gravité, entraînant avec elle les composés dissous dans l'eau. De la même façon, l'eau sera mobilisée en sens inverse lors de l'assèchement du sol. L'eau qui s'évapore entraînera avec elle les contaminants vers la surface du sol. Généralement, lorsque le sol est plus sec, seule une mince couche d'eau entoure les particules de sol. Cette fine pellicule d'eau est relativement immobile et les composés dissous dans cette eau seront relativement immobiles. Ces composés peuvent être

immobilisés davantage s'ils sont adsorbés dans les particules solides du sol ; ou peuvent être remobilisés s'ils viennent en contact avec de l'eau mobile du sol ou s'ils se volatilisent dans l'air du sol. La partition des composés dans le sol est donc très complexe et sera influencée par les interactions entre les différentes phases et par les caractéristiques du sol et des composés.

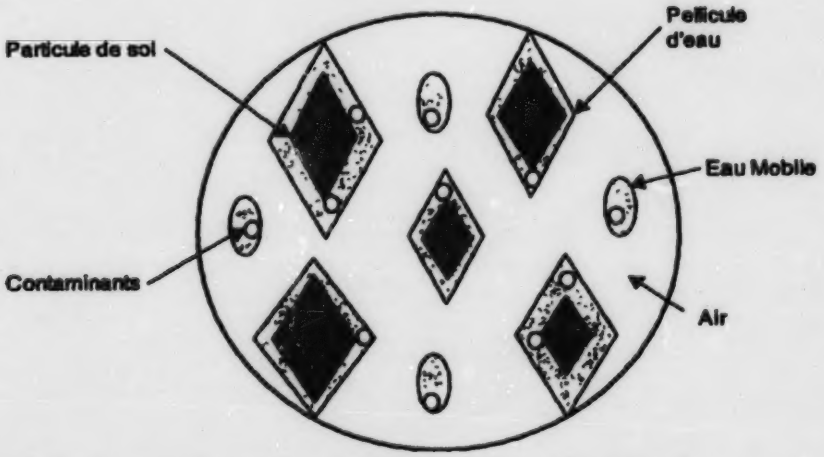


FIGURE 2 - Schéma de la partition des composés dans l'eau du sol

La porosité du sol est un paramètre important qui permet de mesurer le volume disponible pour l'air et l'eau dans le sol. La porosité totale du sol, θ_t, est définie comme :

$$\theta_t = \theta_l + \theta_a \qquad (2)$$

où θ_l est la porosité remplie par l'eau du sol et θ_a est la porosité remplie par l'air dans le sol. Des valeurs typiques de porosité totale pour différents types de sols sont données dans le tableau 1. La porosité totale détermine donc la quantité maximum d'eau et d'air qu'un sol peut retenir.

TABLEAU 1 - Porosité totale (θ_t) de certains types de sols (réf. 17)

Type de sol	Porosité totale θ_t (%)
Gravier	28-34
Sable	39-43
Glaise	42
Vase	46

Les porosités remplies par l'eau et par l'air dans le sol sont équivalentes aux pourcentage des volumes occupés par l'eau et l'air et peuvent être mesurées à l'aide des équations (3) et (4).

$$\theta_l = \frac{V_l}{V_s} \qquad (3)$$

$$\theta_a = \frac{V_a}{V_s} \qquad (4)$$

où V_l et V_a sont respectivement les volumes d'eau et d'air retrouvés dans le sol (cm^3) et V_s et le volume de sol (cm^3).

La porosité remplie par l'eau varie selon les conditions atmosphériques. Dans des conditions de pluie où l'eau s'infiltre et remplit les pores du sol, la porosité totale (θ_t) sera remplie par l'eau. Dans ce cas le sol est saturé d'eau et $\theta t \approx \theta_t$, $\theta_a \approx 0$. Après la pluie, l'humidité du sol diminuera sous l'effet du drainage et de l'évaporation. Le drainage par gravité se poursuit jusqu'à ce que la tension capillaire du sol compense la force de gravité. À ce point d'équilibre, le sol atteint sa capacité de rétention. Un taux d'humidité supérieur au point de rétention provoquera une infiltration des contaminants dans le sol. Un taux

d'humidité équivalent au point de rétention représente la limite de mobilité de l'eau dans le sol. Des valeurs typiques des points de rétention de certains types de sol sont donnés dans le tableau 2.

La mobilité de l'eau dans le sol peut être inversée par évaporation et par extraction de l'humidité par la végétation. L'évaporation de l'eau du sol peut s'effectuer jusqu'à ce que l'humidité du sol atteigne l'humidité relative de l'air en surface. L'extraction de l'eau du sol par la végétation se produit jusqu'à ce que la tension capillaire exercée par les plantes (évaluée à 15 atm) soit supérieure celle qui retient l'eau aux particules de sol. Cette limite d'humidité du sol est définie par le point d'assèchement. Des valeurs caractéristiques du point d'assèchement pour différents types de sols sont données dans le tableau 2.

TABLEAU 2 - Point de rétention et point d'assèchement de certains types de sols (réf. 18)

Type de sol	Point de rétention (%eau)	Point d'assèchement(%eau)
Sable	9	5
Terre	19-28	9
Glaise	29-39	21

La concentration des composés en phase aqueuse (C_l) représente la quantité de contaminant dissous par volume d'eau dans le sol. La solubilité des contaminants dans l'eau est un paramètre important pour déterminer la quantité maximale de contaminant qui peut être dissoute dans l'eau du sol. La concentration de contaminants dans la phase aqueuse est donc déterminée par leur solubilité dans l'eau et peut être définie comme :

$$C_l = \frac{M_{eau}}{V_l} \qquad (5)$$

où, M_{cont} est la masse des contaminants dissous en phase aqueuse (g) et V_l est le volume d'eau dans le sol (cm^3). La solubilité des contaminants est un paramètre chimique déterminé expérimentalement. Il est important de noter que la solubilité des contaminants dans l'eau n'est pas constante et varie en fonction de la température de l'eau du sol.

La solubilité de certains composés explosifs retrouvés dans les mines est donnée dans le tableau 3.

TABLEAU 3 - Propriétés chimiques de certains composés explosifs retrouvés dans les mines (valeurs mesurées à 20°C) (réf. 15)

	TNT	2,4DNT	RDX
Solubilité dans l'eau, S (g/cm^3)	1.3E-4	2.7E-4	5E-5
Constante de Henry (K_H)	3.35E-7	4.51E-7	4.73E-10
Densité de Vapeur (g/cm^3)	4.35E-11	1.22E-10	2.4E-14
Masse molaire (g/mole)	227.13	182.13	222.12

2.4 Partition dans l'air du sol

Les composés qui se retrouvent dans l'air du sol sont mobiles et se déplacent principalement par diffusion à travers les pores du sol rempli d'air. Les composés retrouvés dans la phase vapeur du sol proviendront principalement de la volatilisation des contaminants dissous dans l'eau du sol. La figure 3 montre les phénomènes principaux reliés à la partition et au transport des composés en phase vapeur dans l'air du sol.

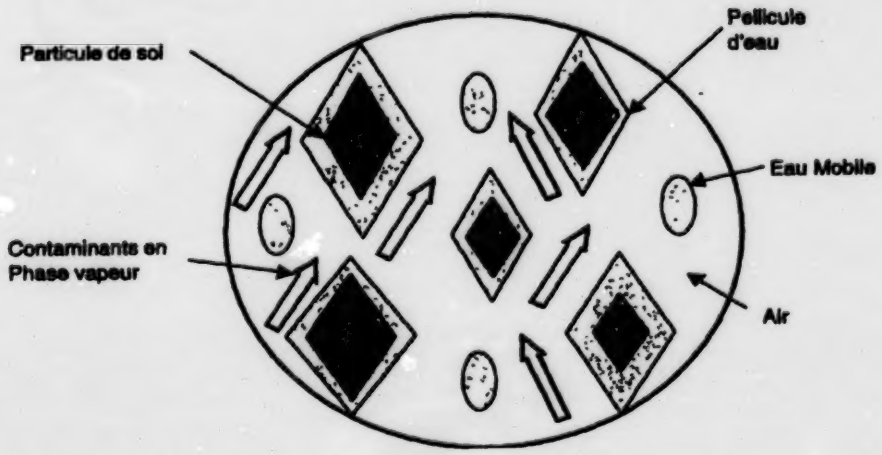


FIGURE 3 - Schéma de la partition des composés en phase vapeur dans l'air du sol

La relation d'équilibre entre la concentration des composés volatilisés dans l'air et dissous dans l'eau est déterminée par la loi de Henry. Cette loi stipule qu'à l'équilibre, les concentrations dans les phases vapeur et liquide sont reliées par une constante, tel que :

$$K_H = \frac{C_v}{C_l} \qquad (6)$$

où K_H est la constante de Henry (sans unité), C_v est la concentration de composé en phase vapeur (g/cm^3 d'air) et C_l est la concentration de composé en phase liquide (g/cm^3 d'eau). Les valeurs de K_H pour certains CCRE sont données dans le tableau 3. La concentration de composé dans la phase vapeur dépendra de la volatilité des contaminants dans l'air. Cette volatilité peut être déterminée en mesurant la pression de vapeur des contaminants dans l'air du sol.

La partition des contaminants dans l'air du sol est proportionnelle à la porosité du sol remplie par l'air. Cette porosité, θ_a, varie selon le type de sol et selon le degré d'humidité présent dans le sol. La section 2.3 traitait de l'évaluation de θ_a pour différents sols et différentes conditions d'humidité. Pour que le transport des contaminants en phase vapeur

soit non négligeable, θ_a doit être assez élevé. Un sol très humide ou peu poreux et contenant très peu d'air subirait une diminution de la partition de contaminant en phase vapeur ainsi que du transport de ces contaminants par diffusion dans l'air du sol. On estime que le transport des contaminants dans l'air du sol est non négligeable lorsque :

$$\theta_a \geq \theta_t - \theta_{\text{Point de retention}} \qquad (7)$$

où $\theta_{\text{point de rétention}}$ est la porosité du sol rempli d'eau au point de rétention donnée dans le tableau 2.

2.5 Partition dans les particules solides du sol

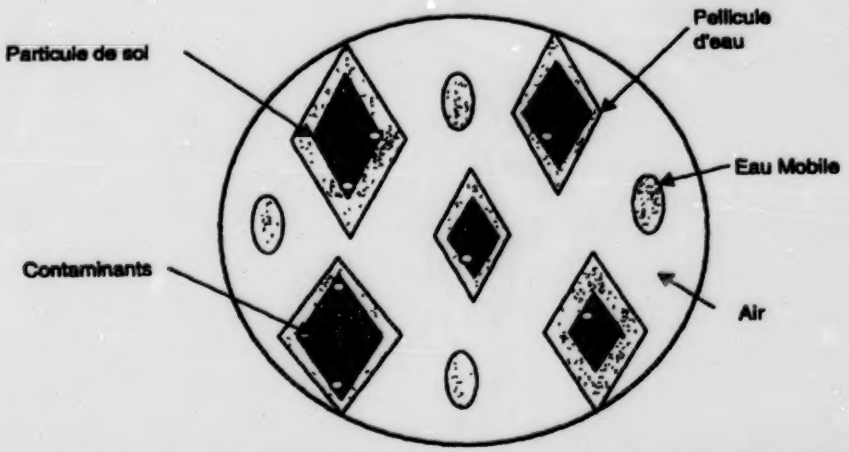


FIGURE 4 - Schéma de la partition des composés en phase solide dans les particules du sol

La figure 4 montre les phénomènes principaux impliqués dans la partition des composés en phase solide adsorbés sur les particules du sol. L'adsorption des composés sur les particules de sol s'effectue généralement par suite de la dissolution de ces composés dans la pellicule d'eau entourant les particules de sol. La concentration des composés adsorbés sur les particules du sol est donc limitée par la dissolution initiale des contaminants dans l'eau. Bien que les processus d'adsorption et de dissolution des contaminants se produisent rapidement à l'état d'équilibre, les composés adsorbés sont considérés immobiles dans la

matrice du sol. L'adsorption des composés sur les particules du sol ralentit donc le processus de transport des composés dans le sol.

Suite à l'adsorption des composants sur la couche organique à la surface des particules de sol, les composés peuvent pénétrer plus en profondeur dans les minéraux du sol (absorption). Cette absorption aura pour effet d'immobiliser davantage les composés. L'absorption des composés dans les particules du sol s'effectue par pure diffusion et par l'infiltration des composés dans les microfractures des minéraux. Cette étude présume que l'absorption des composés dans les minéraux est négligeable et ne tient compte que des effets d'adsorption à la surface des particules de sol.

Les composés adsorbés à la surface du sol peuvent se désorber dans la pellicule d'eau ou dans l'eau mobile du sol. Les phénomènes de désorption et d'adsorption des composés entre la phase solide et aqueuse peuvent être exprimés à l'aide de l'équation de Freundlich, qui indique :

$$C_s = K_d \bullet (C_l)^N \qquad (8)$$

où C_s est la concentration de composés dans le sol (g/g de sol), K_d est le coefficient d'adsorption (cm^3 d'eau/g de sol), C_l est la concentration de composés dans la phase aqueuse (g/cm^3 d'eau) et N est une mesure de déviation linéaire. Le coefficient d'adsorption K_d et la mesure de déviation linéaire N sont déterminés expérimentalement par représentation graphique de la concentration adsorbée sur le sol par rapport à la concentration en phase aqueuse de contaminants. Pour des composés dilués, l'équation (8) devient linéaire. Pour cette étude nous supposons que l'adsorption des composés est linéaire, donc que N=1. L'équation (8) peut alors être reformulée comme suit :

$$C_s = K_d \bullet C_l \qquad (9)$$

Le coefficient d'adsorption K_d est déterminé par les propriétés des composés et par les caractéristiques du sol. K_d peut être évalué à l'aide de l'équation suivante développée par A.D. Little, inc. en 1987 (réf. 13) :

$$K_d = K_{oc} \bullet f_{oc} \qquad (10)$$

où K_{oc} est la constante d'adsorption normalisée pour le carbone organique pur et f_{oc} est la fraction de carbone organique retrouvé dans le sol.

L'évaluation de K_{oc} peut être faite en utilisant l'équation développée par A.D. Little (réf. 19) et qui relie K_{oc} à la solubilité des contaminants de la façon suivante :

$$\text{Log}(K_{oc}) = -0.602\text{Log}(S^{\cdot}) + 0.656 \qquad (11)$$

où K_{oc} est en cm^3/g et la solubilité dans l'eau $S^{\cdot}$ est en moles/L. L'équation peut être reformulée pour des unités de solubilité (S) en g/cm^3 et donne pour les CCRE produits par les mines :

Pour le TNT (masse molaire = 227,13 g/mole) :

$$\text{Log}(K_{oc}) = -0.602\text{Log}(S) + 0.268 \qquad (12)$$

Pour le RDX (masse molaire = 222,12 g/mole) :

$$\text{Log}(K_{oc}) = -0.602\text{Log}(S) + 0.262 \qquad (13)$$

Pour le 2,4DNT (masse molaire = 182,13 g/mole):

$$\text{Log}(K_{oc}) = -0.602\text{Log}(S) + 0.211 \qquad (14)$$

Le tableau 4 ci-dessous donne les valeurs de K_{oc} calculées en utilisant les formules (12), (13), (14) ainsi que la solubilité des CCRE données au tableau 3.

TABLEAU 4 - Constante d'adsorption estimée pour les CCRE (à 20°C)

CCRE	K_{oc} (cm^3/g)
TNT	405
RDX	710
2,4DNT	229

La fraction de carbone f_{oc} retrouvé dans le sol est propre à chaque type de sol. La valeur de f_{oc} utilisée dans l'équation (10) ne peut être estimée à partir d'autres propriétés du sol et doit être déterminée par mesure expérimentale. Des mesures expérimentales de f_{oc} ont montré de grandes variations dans ce paramètre. Par exemple, un sol de surface de la région d'Oklahoma, en Pennsylvanie, a montré des valeurs de f_{oc} qui variaient entre 0,5 % et 6 %.

La partition de concentration des composés retrouvés dans les particules solides du sol, calculée à l'aide de l'équation (9), est donnée en g/g de sol. Afin de déterminer la concentration des composés par volume de sol, la densité entassée du sol, ρ_b, est nécessaire. Cette densité entassée du sol est définie comme suit :

$$\rho_b = \frac{M_s}{V_s} \qquad (15)$$

où M_s est la masse des particules de sol (g) et V_s est le volume de sol (cm^3). Des valeurs caractéristiques de ρ_b pour différents types de sols sont données dans le tableau 5.

TABLEAU 5 - Densité typique de certains types de sols (réf. 20)

Types de sol	Densité (g/cm^3)
Glaise, vase, terre glaiseuse	1,00-1,60
Sable et terrains sablonneux	1,20-1,80
Terrains cultivés minéraux	1,25-1,40
Sous-sol très compacté	2,3

2.6 Coefficients de partition

Tel qu'observé, la partition des CCRE entre les trois phases est fonction des caractéristiques physiques et chimiques des contaminants et des sols. À l'équilibre, les équations (6) et (9) nous permettent de combiner les interactions de concentration entre les phases afin de pouvoir reformuler l'équation (1) sous la forme suivante :

$$C_T = R_l C_l = R_v C_v = R_s C_s \qquad (16)$$

où :

$$R_l = \rho_b K_d + \theta_l + \theta_a K_H \qquad (17)$$

$$R_v = \rho_b \frac{K_d}{K_H} + \frac{\theta_l}{K_H} + \theta_a \qquad (18)$$

$$R_s = \rho_b + \frac{\theta_l}{K_d} + \theta_a \frac{K_H}{K_d} \qquad (19)$$

R_l, R_v et R_s sont respectivement les coefficients de partitions en phase aqueuse, vapeur et solide des concentrations de contaminants. Les détails du développement des équations (17), (18) et (19) sont donnés à l'annexe A. Les équations (16) à (19) nous permettent de

prédire les partitions de contaminants et de quantifier les concentrations de contaminants dans chaque phase.

Le tableau 6 de même que les figures 5 et 6 ont été produits à l'aide des équations (17), (18) et (19) en utilisant les caractéristiques typiques des sols, θ_l = point de rétention et f_{oc}=1% pour le sol sablonneux et 4% pour le sol glaiseux. Le tableau 6 montre les proportions de concentration totale des composés TNT, RDX et 2,4DNT retrouvés dans les phases solides, aqueuse et vapeur pour des sols sablonneux et glaiseux. Les détails sur le calcul des proportions de concentration totale sont donnés à l'annexe A.

TABLEAU 6 - % de Partition des composés chimiques dans des sols glaiseux et sablonneux

	Partition sol glaiseux			Sol sablonneux		
PHASE	TNT	RDX	2,4DNT	TNT	RDX	2,4DNT
Solide	0,48	0,70	0,911	0,992	0,995	0,986
Aqueuse	0,052	0,030	0,089	0,008	0,005	0,014
Vapeur	5,3E-08	5,1E-11	1,0E-07	8,0E-08	6,5E-11	1,9E-07

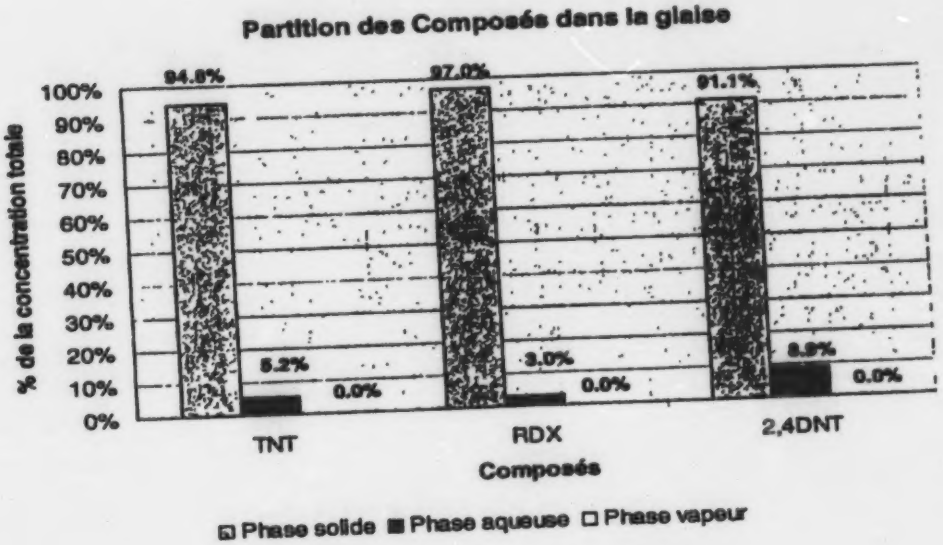


FIGURE 5 - Partition des composés chimiques dans un sol glaiseux

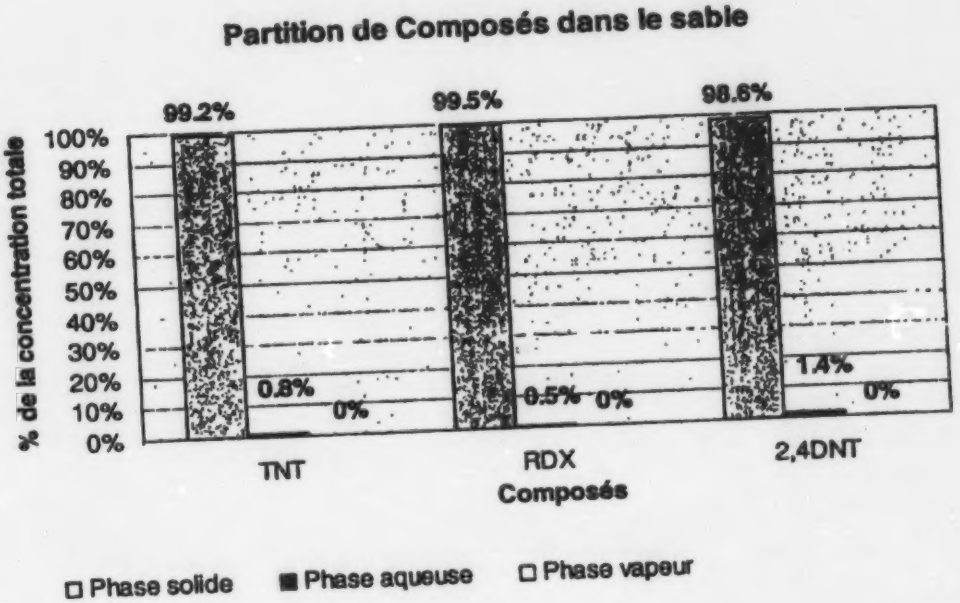


FIGURE 6 - Partition des composés chimiques dans un sol sablonneux

Selon les résultats calculés à l'aide du modèle de partition, entre 91 % et 99 % de la concentration totale des composés est adsorbée à la surface des particules du sol et entre 1% et 9 % est dissoute dans l'eau du sol. Moins de 1,9E-7 % de la concentration totale sera présente en phase vapeur, volatilisée dans l'air du sol.

Nous constatons également qu'un sol glaiseux accumule davantage de composés dans la phase aqueuse. Ceci peut s'expliquer par un plus haut taux d'humidité dans la glaise comparativement à un sol sablonneux. Aussi, dans les trois composés évalués, le 2,4DNT est celui qui se dissout le mieux dans la phase aqueuse et se volatilise le plus dans la phase vapeur. A la suite de cette constatation, on peut s'attendre à ce que le 2,4DNT démontre une plus grande mobilité, puisqu'il se retrouve en plus grande proportion dans les phases mobiles du sol.

2.7 Sommaire

L'étude des phénomènes de partition des composés dans les phases aqueuse, solide et vapeur dans le sol nous a permis de déterminer les interactions des composés dans les différentes phases dans des conditions d'équilibre. Nous avons aussi étudié les effets que les caractéristiques physiques des sols auront sur la partition des composés dans ces phases. Le modèle développé nous démontre que :

- un sol humide augmentera la partition de concentration totale dans la phase aqueuse du sol ;
- plus de 95 % de la concentration totale de composés sera adsorbée à la surface des particules solides du sol et y sera temporairement immobilisée ;
- la partition des composés dans la phase vapeur est très faible, moins de 1.9E-7 %. Le 2,4DNT est le composé qui montre les plus grandes partitions dans les phases vapeur et aqueuse du sol ;
- puisque le 2,4DNT possède une plus grande partition dans les phases aqueuse et vapeur, on peut s'attendre à ce que le transport de ce composé dans le sol soit plus rapide que celui du TNT et du RDX.

3.0 PHÉNOMÈNE DE TRANSPORT ET DÉVELOPPEMENT DU MODÈLE MATHÉMATIQUE

Les phénomènes de transport des composés dans le sol sont à l'origine du mouvement des contaminants et de leur propagation dans le sol. Ces mouvements de molécules dans les différentes phases feront en sorte que la concentration des composés variera en fonction du temps et de la distance de la source des composés. La modélisation des phénomènes de transport des CCRE dans le sol nous permettra de prédire le mouvement des contaminants et d'étudier les effets qu'auront les caractéristiques des sols ainsi que les conditions environnementales. Ces prédictions pourront aider au développement des détecteurs et des procédures d'utilisation des détecteurs de traces d'explosifs. Selon la validité du modèle, ce dernier pourrait éventuellement être mis au point pour pouvoir distinguer les empreintes en provenance de mines spécifiques et permettre d'identifier les mines enfouies.

Les phénomènes de transport seront modélisés en suivant les étapes suivantes :

- développement d'un modèle mathématique général ;
- identification des conditions initiales et limites propres aux mines ; et
- solution du modèle mathématique en tenant compte des conditions initiales et limites.

3.1 Modèle mathématique général

Le modèle de transport des contaminants est basé sur la loi de conservation de la matière (réf. 21). Cette loi indique que :

Flux entrant + Source = Flux de sortie + Taux de perte + Taux d'accumulation

La figure 7 donne une représentation schématique des processus de transport de matière qui agissent sur un volume contrôlé de sol.

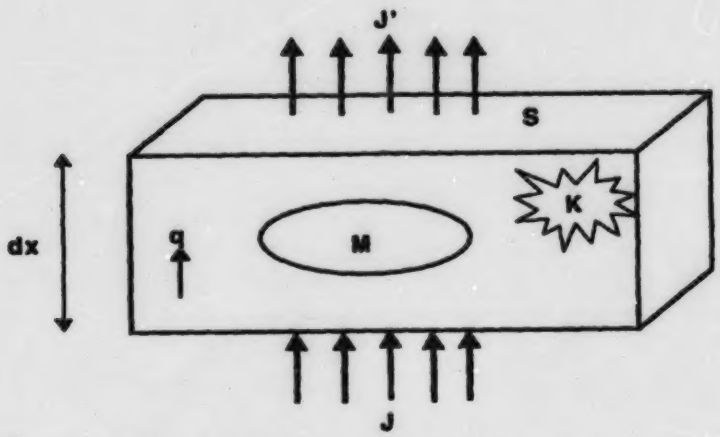


FIGURE 7 - Diffusion à travers un volume de contrôle

Supposons que la concentration de composés varie seulement dans la direction X. La concentration C(x) de composés est défini par la masse de substance par unité de volume et sera exprimé en g/cm^3. Appelons j, la densité de courant de composés, c'est-à-dire la masse de composés qui traverse la surface S, perpendiculaire à la direction de diffusion, par unité de temps. Cette densité de courant s'exprimera en g cm^{-2} jour^{-1}. Le flux de composés à travers la surface S sera alors jS et exprimé en g/jour. Définissons q, la vitesse de propagation de composés, exprimé en cm/jour. Cette vitesse de propagation peut être attribuable à la force gravitationnelle, aux forces capillaires ou de pression qui agissent sur les molécules des composés. L'infiltration des eaux de pluie et l'évaporation seront les principaux facteurs qui détermineront le paramètre q. Le taux d'accumulation de composé dans le volume contrôlé est défini comme M, et est exprimé en g/jour. K est défini comme le coefficient de perte de composé et est exprimé en g/cm^3 jour. Nous supposons dans notre modèle que les transformations chimiques et biologiques seront responsables des pertes de composés dans notre volume de sol. Selon les paramètres identifiés, l'équation de conservation de la matière peut être écrite formulées ainsi pour notre volume contrôlé :

$$jS = j'S + M + KS\partial X \qquad (20)$$

Selon la première loi de Fick (réf. 16), la densité de courant de composé transmise selon le processus de diffusion est proportionnelle au gradient de concentration, soit :

$$j_{diffusion} = -D\frac{\partial C}{\partial X} \qquad (21)$$

où D est le coefficient de diffusion exprimé en cm^2/jour.

La densité totale de courant de composé sera donc :

$$j = -D\frac{\partial C}{\partial X} + qC \qquad (22)$$

Le taux d'accumulation de composés dans le volume contrôlé peut être déterminé à l'aide de l'équation (20) de la façon suivante :

$$M = jS - j'S - KS\partial X = -S(\frac{\partial j}{\partial X})\partial X - SK\frac{\partial X^2}{\partial X} \qquad (23)$$

Le taux d'accumulation peut aussi être exprimé en variation de concentration de la façon suivante :

$$M = \frac{\partial C}{\partial t}\partial V = \frac{\partial C}{\partial t}S\partial X \qquad (24)$$

En égalant les équations (23) et (24) et en remplaçant j par l'équation (22), nous obtenons :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial X^2} - q\frac{\partial C}{\partial X} - K \qquad (25)$$

L'équation (25) est donc l'équation générale du transport de substance dans notre volume de contrôle. Il est à noter que, dans ce modèle, la source de substance (c-à-d.. la mine) est située à l'extérieur du volume de contrôle étudié

3.2 Conditions initiales et limites du système

Une mine génère un flux de substance, jS à la frontière du volume de contrôle étudié. On suppose qu'au temps $t > 0$, la mine aura une concentration de composé constante égale à C_o à sa surface. Les conditions initiales et limites de concentration de notre volume peuvent alors être résumées comme :

$$C(x,t) : C(0,t) = C_o \qquad (t > 0)$$

$$C(x,t) : C(\infty,t) = 0$$

$$C(x,t) : C(x,0) = 0$$

La figure 8 ci-dessous, démontre les conditions initiales et limites du système étudié.

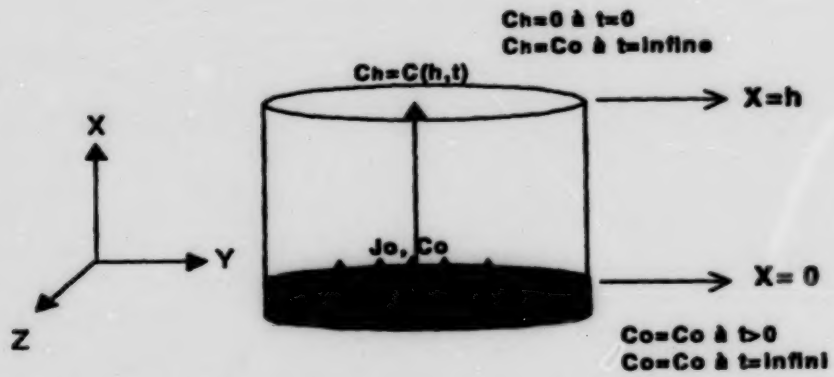


FIGURE 8 - Schéma des conditions initiales et limites du système

Afin de simplifier le modèle, la surface de la mine sera considérée comme une surface infinie dans les axes Y et Z. La concentration variera donc seulement dans l'axe X et sera considérée constante sur chaque plan infini, parallèle à la mine. Ceci peut s'exprimer comme :

$$C(x,y,z) = C(x)$$

3.3 Solution du modèle mathématique

L'équation générale de transport de substance dans notre volume de contrôle est une équation différentielle partielle du second degré. En raison de sa complexité, la solution de l'équation (25) ne peut être déterminée de façon analytique et doit être résolue par méthode numérique. Cependant, afin d'effectuer une première vérification du modèle, l'équation (25) est simplifiée, ce qui permet de résoudre analytiquement. Les termes q et K sont présumés egaux à 0, et pour ces conditions, l'équation (25) peut-être reformulée comme suit:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial X^2} \qquad (26)$$

Dans cette forme d'équation, on ne tient compte que du phénomène de diffusion par gradient de concentration. La vérification de cette équation avec des données expérimentales pourra nous indiquer la validité du modèle. Lors du développement du modèle, nous avons déterminé que le transport de matière par évaporation et infiltration était non négligeable. Intuitivement, nous soupçonnons que la valeur de la constante de diffusion D sera affectée afin de compenser les phénomènes de transport négligés dans ce modèle.

Le développement de la solution analytique du modèle (réf. 23-24), avec les conditions limites et initiales identifiées, est donné à l'annexe B. Cette solution donne l'équation de concentration en fonction de la distance de la source et du temps d'enfouissement :

$$C(x,t) = C_o \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{eff}\, t}}\right) \qquad (27)$$

où :

C_o : concentration initiale de composés à la surface de la mine (g/cm^3) ;

erfc : fonction d'erreur complémentaire ;

x : distance de la mine (cm) ;

t : temps écoulé depuis l'enfouissement (jour) ;

D_{eff} : coefficient de diffusion effective (cm^2/jour)

La fonction erfc est bien documentée et incluse dans le logiciel EXCEL utilisé. Des représentations graphiques de cette solution pour des valeurs arbitraires de C_o, x, t et D sont données dans les figures 9 et 10 ci-dessous :

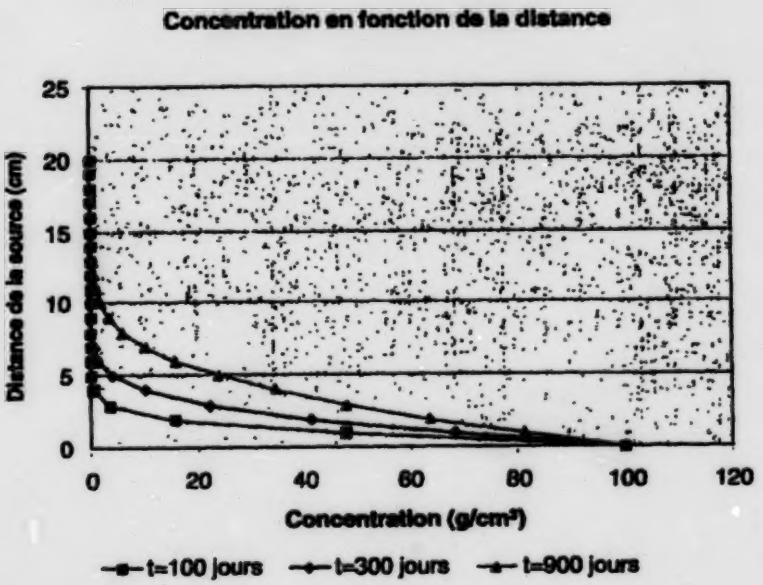


FIGURE 9 - Concentration en fonction de la distance de la source et du temps d'enfouissement utilisant l'équation (27) avec Co=100 g/cm³, D=0.01 cm²/jour

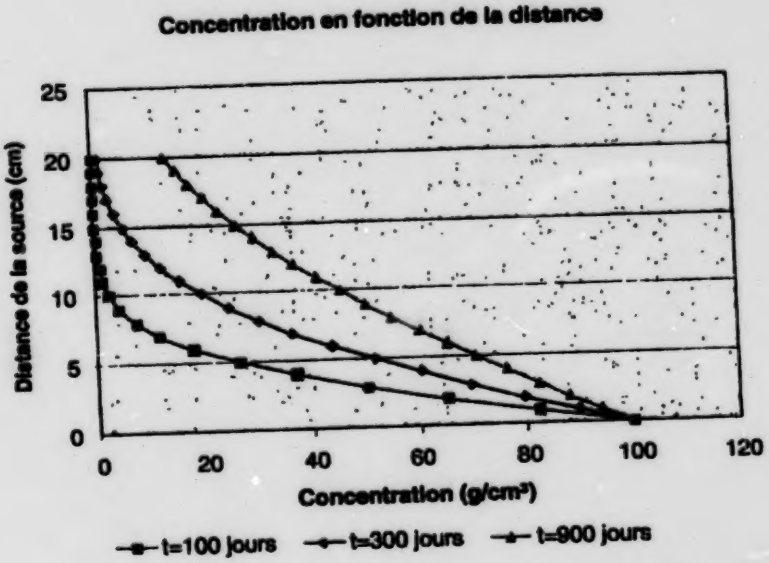


FIGURE 10 - Concentration en fonction de la distance de la source et du temps d'enfouissement utilisant l'équation (27) avec Co=100 g/cm^3, D=0.1 cm^2/jour

Les figures 9 et 10 montrent les effets de la variation du coefficient de diffusion et du temps d'enfouissement. Nous voyons qu'un coefficient de diffusion plus élevé augmente la rapidité de diffusion des composés dans le sol. Un composé ayant un coefficient de diffusion élevé devrait donc se propager plus rapidement et être plus rapidement détectable si la concentration initiale à la source est suffisante.

3.4 Évaluation des paramètres

Les figures 9 et 10 montrent bien les variations de concentration selon la distance d'une source constante de composés. Tel que noté, le coefficient de diffusion D est un paramètre clef qui détermine la rapidité de transport des composés dans le sol.

La valeur de D dépend des conditions du sol, tel que la porosité totale θ_t, et θ_l, la porosité remplie par l'eau. Pour les phénomènes de diffusion par gradient de concentration, la valeur de D peut être estimée à partir de l'équation suivante :

$$D_{diff} = \frac{\theta_l^{10/3}}{\theta_t^2} D_l + \frac{\theta_a^{10/3}}{\theta_t^2} D_a K_H \quad (28)$$

où :

D_{diff} : coefficient de diffusion par gradient de concentration (cm^2/jour) ;

θ_l : porosité du sol remplie par l'eau ;

θ_t : porosité totale du sol ;

θ_a : porosité du sol remplie par l'air

D_l, D_a : coefficients de diffusion des contaminants en phase aqueuse et vapeur (cm^2/jour) :

K_H : constante de Henry du contaminant.

Selon Jury et al. (ref. 16), la constante de diffusion des vapeurs dans l'air D_a et la constante de diffusion de liquides dans l'eau D_l sont estimées à :

$D_a = 4320$ cm^2/jour

$D_l = 0.432$ cm^2/jour

Considérons un sol sablonneux ayant les propriétés suivantes : $\theta_t = 39\%$, $\theta_l = 5\%$ et $\theta_a = 34\%$, les constantes de diffusion D_{diff} peuvent être estimées pour le TNT et le 2,4DNT. Les valeurs calculées sont données au tableau 7 :

TABLEAU 7 - Valeurs estimées de D_{diff} pour le TNT et le 2,4DNT

Contaminants	D_{diff} estimé (cm^2/jour)
TNT	3,94E-4
2,4DNT	4,84E-4

Il est important de noter que les valeurs calculées de D_{diff} tiennent seulement compte des phénomènes de diffusion par gradient de concentration dans le sol et non des phénomènes de transport par infiltration et évaporation de l'eau du sol. Tel que discuté précédemment, la mesure expérimentale du coefficient de diffusion, calculée à l'aide de notre modèle simplifié, tiendra compte des autres phénomènes de transport de composés. Ce coefficient sera appelé le coefficient de diffusion effectif et dénoté D_{eff} Intuitivement, la valeur de D_{eff} devrait être plus élevé que les valeurs de D_{diff} estimées au tableau 7.

La valeur initiale de la concentration de composés à la surface de la mine, C_o, dépend des caractéristiques propres à chaque mine. Les fuites de contaminants à travers le boîtier ou des joints d'étanchéité dépendront du matériel de fabrication du boîtier ainsi que de la qualité de construction et d'assemblage des mines. Dans notre modèle, on présume que la concentration initiale C_o est constante à la surface de la mine à partir du temps, $0 < t < \infty$. En réalité, la concentration initiale variera de façon croissante en fonction du temps jusqu'à ce que la mine ait atteint son état d'équilibre et de façon décroissante lorsque la quantité de contaminants à l'intérieur de la mine sera réduite sous une valeur minimum.

L'évaluation des valeurs de C_o pour les différentes mines fait l'objet d'étude au sein de la communauté scientifique de la défense américaine. Des mesures de C_o pour les différents CCRE ont été effectuées sur différents types de mines antichars et antipersonnel. Les résultats de ces études, donnés au tableau 8, démontrent que l'empreinte chimique des mines antichars (TMA-5 et TMM1) est significativement plus élevée que les mines antipersonnel (PMA). De plus, la mine de plastique, TMA-5, montre une contamination plus élevée de TNT à sa surface.

TABLEAU 8 - Concentration de CCRE à la surface de différentes mines (réf. 25)

Mine	Surface (cm^2)	Concentration moyenne à la surface (ng/cm^2)	
		2,4-DNT	2,4,6-TNT
TMA-5	2720	6,1±3.9	83,9±87.5
TMM1	2240	11,0±6.5	13,2±19.7
PMA-1A	345	4,8±2.6	5,0±3.5
PMA-2	118	0,95±0.43	1,3±0.5

L'étude a aussi démontré que l'environnement dans lequel les mines sont exposées fait varier le flux de composés à la surface des mines. Les flux des trois CCRE majeurs ont augmenté par des facteurs de 30 à 500 lorsque les mines étaient submergées dans l'eau, comparativement à celles exposées à l'air pur. Ce phénomène peut s'expliquer par une partition eau/plastique plus élevée que la partition air/plastique des composés. Cela indique que la diffusion des contaminants à l'extérieur des mines est limitée par la capacité de l'environnement à absorber les composés. Intuitivement, nous pouvons suggérer que l'empreinte des mines dans un sol humide soit augmentée, puisque la partition totale de l'environnement/plastique est plus élevée, ce qui augmente le flux de composés à travers la mine.

On peut établir un parallèle de ce phénomène avec les résultats obtenus lors des calculs des coefficients de partition des phases vapeur, aqueuse et solide effectués à la section 2.6. Nous croyons que les environnements et les CCRE ayant un coefficient de partition aqueux élevé, devraient provoquer un flux plus élevé de contaminants à travers les parois des mines et fournir ainsi une empreinte chimique plus élevée. Selon ce principe, le 2,4DNT

dans un sol glaiseux devrait être la combinaison composée/sol fournissant la meilleure empreinte chimique.

4.0 VÉRIFICATION DU MODÈLE BASÉ SUR LES DONNÉES EXPÉRIMENTALES

Afin d'effectuer une validation initiale du modèle développé, on a comparé le modèle à des données expérimentales prises lors des évaluations des systèmes de détection de traces d'explosifs. Cette comparaison permet d'effectuer une première vérification du modèle afin d'avoir une idée générale de son applicabilité dans la prédiction des concentrations de traces de composés chimiques produit par les mines. De plus, cette première vérification permet de déterminer les paramètres et les développements futurs nécessaires pour améliorer le modèle. Deux types de mines ont été retenus pour vérifier le modèle. Celles-ci sont les mines antichars TMA-3 et TMA-4, dont les caractéristiques figurent à l'annexe C (réf. 26).

4.1 Essais effectués au Centre de recherches pour la défense Suffield (CRDS)

Des essais sur le système de détection de traces d'explosifs de type Ion Mobility Spectrometry IMS (Contrat avec la compagnie Intelligent Detection Systems IDS) ont été effectués afin d'évaluer ce système en vue des applications de détection de mines. Ce système mesurait la concentration totale des composés retrouvés dans les sols et en vapeur dans les échantillons (réf 12). Pour ces essais on a aménagé un site d'enfouissement de mines au CRD Suffield (CRDS). Au total, 51 objets constitués de mines et d'objets inertes ont été enfouis entre le 11 et le 30 octobre 1996. Une cueillette d'échantillons des sites a été effectuée le 30 novembre et le 2 décembre 1998.

L'utilisation des résultats obtenus lors de ces essais nous permet de vérifier l'applicabilité du modèle mathématique pour prédire la concentration des CCRE dans le sol. Par contre, puisque l'essai effectué au CRDS n'était pas destiné à vérifier un modèle théorique, certains paramètres nécessaires à notre évaluation n'ont pas été mesurés. Pour compenser le manque de données précises, les suppositions suivantes, basées sur les informations en main, ont été faites :

- les mines sont enfouies dans un sol sablonneux, caractéristique de la région de Suffield et possédant les propriétés suivantes :
  - $\theta_t = 39\ \%$;
  - $\theta_l = 5\ \%$;
  - $\theta_a = 34\ \%$;
  - $\rho_b = 1{,}5\ g/cm^3$;
  - $\rho_{total} = 0{,}96\ g/cm^3$; et
- Les échantillons ont été pris à des distances de 1 cm, 5 cm et 10 cm des mines.

De plus, en raison des résultats expérimentaux obtenus, les données expérimentales retenues pour notre vérification ont été choisies de la façon suivante :

- seulement les échantillons de sol pris directement au-dessus des mines ont été retenus;
- en raison des bons résultats obtenus, seules les mines TMA-3 et TMA-4 seront utilisées pour vérifier le modèle; et
- le modèle sera vérifié pour les composés TNT et 2,4 DNT seulement.

Les résultats des essais expérimentaux utilisés dans le cadre de ce rapport figurent au tableau 9, ci-dessous. Ils sont propres au TMA-3 et au TMA-4.

TABLEAU 9 - Résumé des résultats d'essais effectués au CRD Suffield

SITE	MINE	2,4DNT (µg/Kg)	2,4DNT (µg/cm³)	TNT (µg/Kg)	TNT (µg/cm³)	Distance (cm)(approx)	Date [illegible]	Date [illegible]	Temps (jours)
[illegible]									
18	TMA-3	793	7.66E-01	268	2.59E-01	15	28-Oct-96	02-Dec-98	765
		8253	7.97E+00	2550	2.46E+00	7	28-Oct-96	02-Dec-98	765
		9108	8.79E+00	19185	1.85E+01	1	28-Oct-96	02-Dec-98	765
[illegible]									
28	TMA-3	560	5.41E-01	121	1.17E-01	15	11-Oct-96	02-Dec-98	782
		10160	9.81E+00	25000	2.41E+01	7	11-Oct-96	02-Dec-98	782
		15500	1.50E+01	25000	2.41E+01	1	11-Oct-96	02-Dec-98	782

4.2 Validation du modèle avec les résultats expérimentaux

Afin de vérifier si les résultats expérimentaux répondent au modèle mathématique, les données ont été soumises à une interpolation linéaire, basée sur ce modèle développé. Cette interpolation avait pour but d'estimer la concentration initiale à la surface des mines (C_o) ainsi que la coefficient de diffusion effective (D_{eff}) pour chaque site et composé chimique. L'application solutionneur du logiciel EXCEL a été utilisée pour effectuer les interpolations. Les résultats obtenus pour les quatre sites évalués figurent au tableau 10.

	Site	13	21	18	28
	Mine	TMA-4	TMA-4	TMA-3	TMA-3
C_o(µg/cm³)	TNT	0,310	0,230	22,610	29,300
D_{eff} (cm²/jour)	TNT	0,010	0,017	0,012	0,093
C_o(µg/cm³)	2,4DNT	6,880	6,830	10,330	16,920
D_{eff} (cm²/jour)	2,4DNT	0,007	0,007	0,100	0,064

TABLEAU 10 - Estimation des paramètres C_o et D_{eff} par interpolation linéaire.

Les comparaisons entre les résultats expérimentaux et les résultats obtenus avec le modèle, en utilisant les valeurs C_o et D_{eff} calculées par interpolation linaires, sont données dans les figures 11 à 14 ci-dessous :

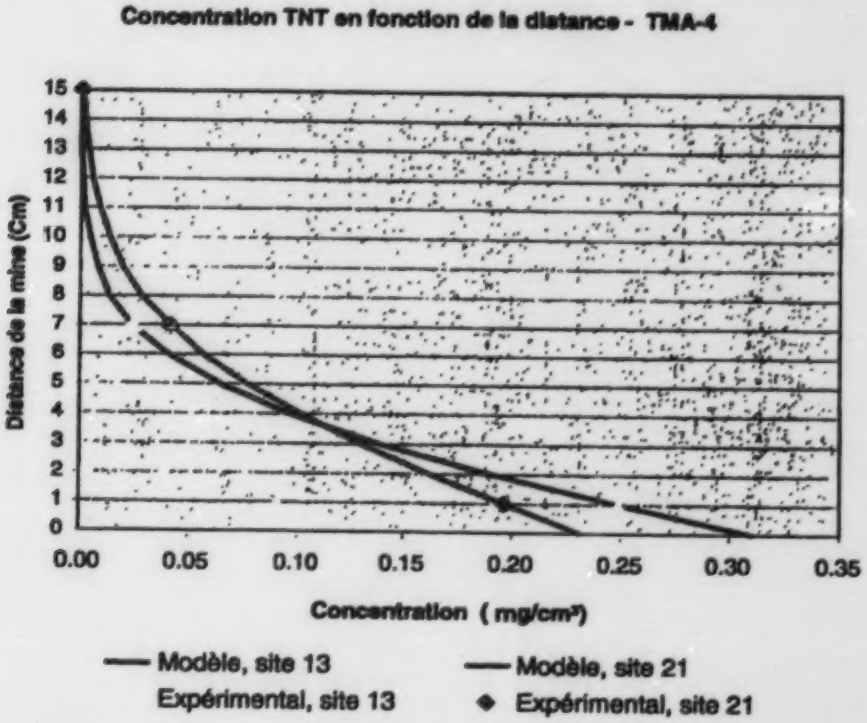


FIGURE 11 - Comparaison de résultats expérimentaux avec le modèle développé pour une mine TMA-4, TNT

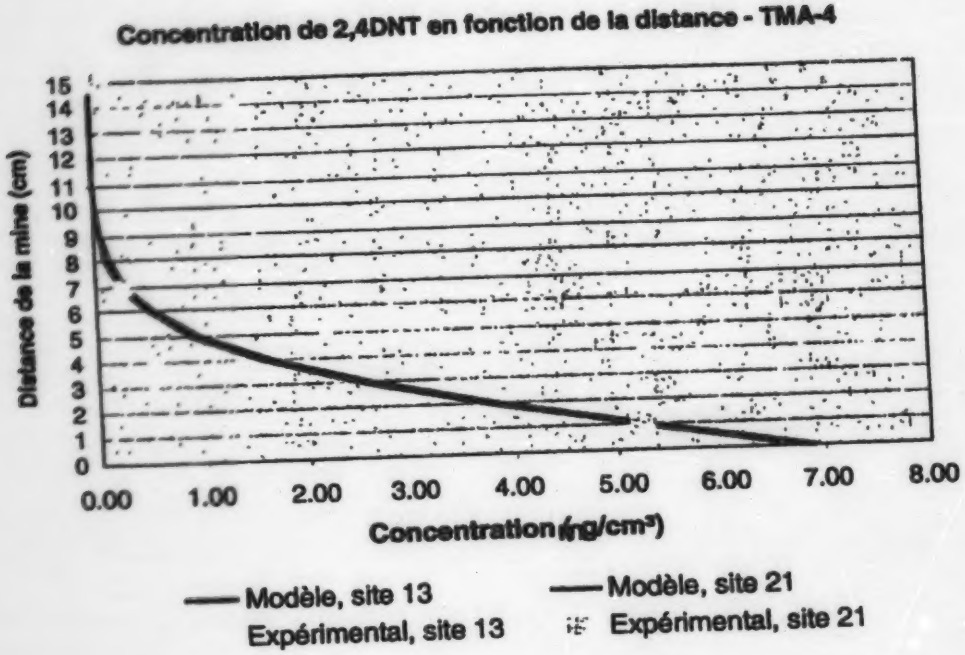


FIGURE 12 - Comparaison de résultats expérimentaux avec le modèle développé pour une mine TMA-4, 2,4DNT

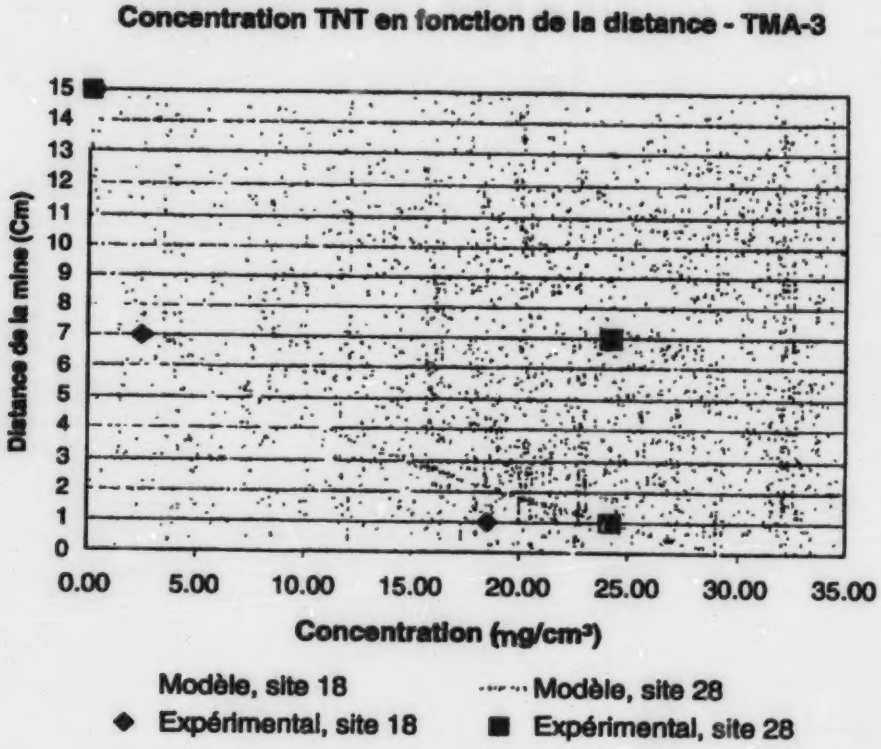


FIGURE 13 - Comparaison de résultats expérimentaux avec le modèle développé pour une mine TMA-3, TNT

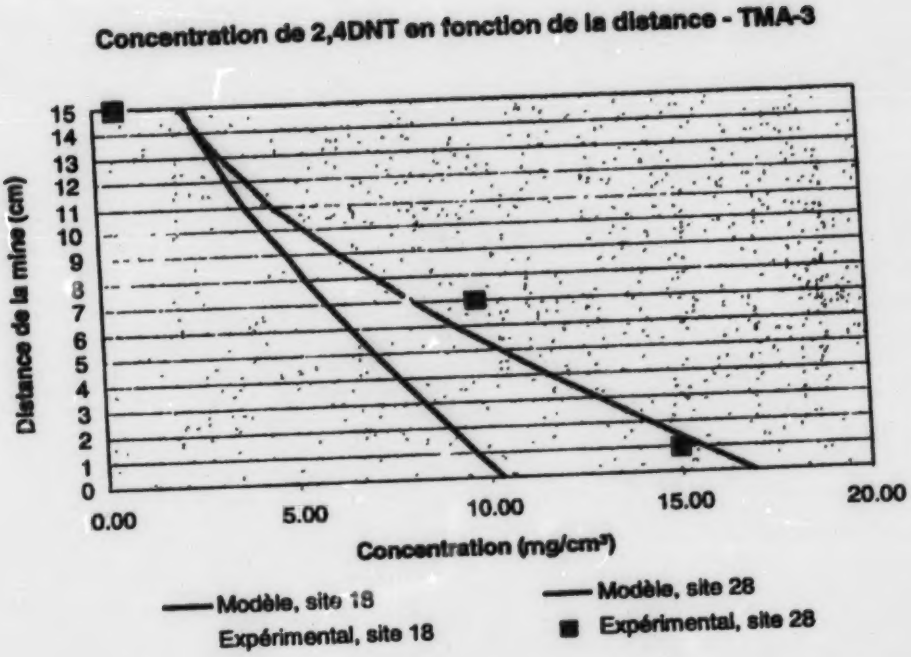


FIGURE 14 - Comparaison de résultats expérimentaux avec le modèle développé pour une mine TMA-3, 2,4DNT

4.3 Interprétation des résultats

Les résultats obtenus démontrent que les mines TMA-4, bien que fournissant une empreinte chimique plus faible, possèdent des caractéristiques qui répondent bien au modèle mathématique développé, et ce pour le TNT et le 2,4DNT. Grâce à la grande cohérence des résultats obtenus avec les TMA-4, les coefficients de diffusion du TNT et du 2,4DNT peuvent être estimés avec un degré élevé de certitude à D_{eff}(TNT)=0.013 cm^2/jour et D_{eff}(2,4DNT)=0.0072 cm^2/jour. Les TMA-3, pour leur part, possèdent des empreintes chimiques plus fortes (environ 100 fois plus élevées que les TMA-4 pour le TNT). Cependant, les empreintes de ces mines entre les deux sites d'enfouissement ne sont pas constantes. La mine TMA-3, enfouie au site 18 a affiché un coefficient de diffusion du TNT semblable aux deux TMA-4. Cependant, le coefficient de diffusion du 2,4DNT est approximativement 14 fois supérieure au coefficient calculé pour les TMA-4. La TMA-3 enfouie au site 28 affiche des coefficients de diffusion de TNT et de 2,4DNT respectivement 7 et 9 fois supérieure aux coefficients calculés pour les TMA-4.

Les concentrations initiales de composés dans le volume rapproché des mines sont comparables pour les deux types de mines. La concentration initiale moyenne (Co) pour les TMA-3 est évaluée à 26 $\mu g/cm^3$ pour le TNT et à 13,6 $\mu g/cm^3$ pour le 2,4DNT. La concentration initiale moyenne pour les TMA-4 est évaluée à 0,7 $\mu g/cm^3$ pour le TNT et 6,86 $\mu g/cm^3$ pour le 2,4DNT. Les TMA-3 présentent donc une concentration initiale de TNT approximativement 100 fois supérieure à la TMA-4, et une concentration initiale de 2,4DNT environ 2 fois supérieure à la TMA-4. Ces différences dans les empreintes peuvent être attribuables à des différences dans la fabrication de la mine et au matériel de fabrication du boîtier de la mine. Les TMA-3 ont un boîtier en fibre de verre, tandis que les TMA-4 ont un boîtier en PVC. La porosité plus élevée de la fibre de verre pourrait expliquer la plus quantité plus importante de composés qui diffusent à travers les parois des TMA-3.

Puisque les mines ont été enfouies dans un même lieu géographique, les conditions et les caractéristiques du sol, ainsi que les conditions atmosphériques étaient à peu près constantes pour toutes les mines. Cette constance dans les conditions entourant les mines

nous porte à croire que le coefficient de diffusion serait constant pour chaque type de CCRE. Les variations des coefficients obtenus pour les mines TMA-3 peut être expliquée par les phénomènes suivants :

- L'approximation des distances des échantillons recueillies n'est pas adéquate. Selon les discussions avec les responsables des essais, les mines ont été enfouies entre 10 et 15 cm dans le sol. Les trois échantillons ont été recueillis près de la surface du sol, à mi-distance entre la surface du sol et la mine, et près de la surface de la mine. Puisque les mesures précises des profondeurs d'échantillonnage n'ont pas été prises, des erreurs dans l'évaluation de la concentration initiale et du coefficient de diffusion effectif sont très probables.

- Le modèle de transport a été développé en supposant un environnement isotrope au-dessus de la mine. Cette supposition ne s'applique pas à la surface du sol, où les caractéristiques du médium changent radicalement. À la surface du sol, les composés sont transportés dans l'air pur. Or, tel que déterminé à la section 2.0, la partition des composés dans l'air est peu élevée. Une partition dans l'air pur inférieure à la partition de composés dans le sol entraînera un flux de contaminant entre la mine et le sol plus élevé que le flux de contaminants entre le sol et l'air. Cette situation occasionnera une accumulation de composés dans le sol jusqu'à ce que l'état d'équilibre soit atteint (c.-à-d. que $\delta C/\delta t=0$). Une mine ayant un grand flux de composés à travers ses parois devrait atteindre l'équilibre plus rapidement. Les résultats expérimentaux obtenus nous permettent d'entrevoir que ce phénomène d'accumulation et l'atteinte de l'équilibre était en train de se produire pour la mine TMA-3 du site 28. Puisque notre modèle n'est pas conçu pour prédire la concentration de CCRE dans le sol sous l'influence de conditions non-isotropes, des différences entre les prédictions et les résultats expérimentaux sont probables. Un autre modèle serait nécessaire afin d'étudier le comportement des composés dans le sol en tenant compte des conditions non isotropes à l'interface sol/air pur.

- Puisque les conditions retrouvées dans le sol sont très hétérogènes et que plusieurs phénomènes peuvent affecter la concentration des composés dans le sol, il est probable que des conditions locales aient faussé certaines données expérimentales. Des données expérimentales supplémentaires sont nécessaires afin de confirmer le comportement des composés qui ne concordent pas avec le modèle développé.

5.0 PRÉDICTION D'EMPREINTES CHIMIQUES DES MINES

Les chapitres précédents nous ont permis de mieux comprendre les phénomènes de partition et de transport des CCRE dans le sol. Les modèles mathématiques développés, permettent de prédire les concentrations de composés dans le sol étant donné certains paramètres connus, comme le type de mine, le temps et la profondeur d'enfouissement et les caractéristiques du sol. Ce chapitre vise à utiliser les modèles afin de simuler les signaux chimiques qui seront produits par une mine dans les phases solide, aqueuse et vapeur. Les données de ces prédictions pourront par la suite être utilisées afin de vérifier le type de détecteur requis pour détecter les composés dans les différentes phases.

5.1 Paramètres utilisés et résultats

Les paramètres calculés dans les chapitres précédents seront utilisés pour les prédictions. Ces paramètres sont donnés au tableau 11 ci-dessous

TABLEAU 11 - Paramètres utilisés pour la prédiction des empreintes chimiques des mines

Paramètres	TMA-4		TMA-3	
MINE	TNT	2,4DNT	TNT	2,4DNT
$C_o(\mu g/cm^3)$	0.27	6.86	26.00	13.6
$D_{eff}(cm^2/jour)$	0.0135	0.0072	0.052	0.082
SOL				
θ_t	39%			
θ_l	5%			
θ_a	34%			
$\rho_b(g/cm^3)$	1.5			
$\rho_{total}(g/cm^3)$	0.96			
R_l	6.12	3.48		
R_v	4.26E6	1.84E6		
R_S	1.51	1.52		

Le tableau 12 donne les résultats de la simulation effectuée à l'aide des modèles mathématiques et prédit les concentrations de TNT et de 2,4DNT pour une mine TMA-4. Dans ce scénario, la mine a été enfouie à une profondeur de 15 cm pour une période de 1000 jours. Selon ces résultats, nous remarquons que la concentration totale à la surface du sol (à une distance de 15 cm de la mine) est de l'ordre de 1E-3 $\mu g/cm^3$ pour le TNT et 5,2E-4 $\mu g/cm^3$ pour le 2,4DNT. Les concentrations retrouvées dans la phase vapeur à la surface du sol sont de l'ordre de 8,4E-11 $\mu g/cm^3$ d'air pour le TNT et 9,8E-11 $\mu g/cm^3$ d'air pour le 2,4DNT. Ces concentrations en phase vapeur peuvent être converties en utilisant la loi des gaz parfaits dont 22400 cm3 d'air contient 1 mole d'air à 1 atmosphère et 25°C. Conséquemment, la teneur en vapeur est convertie à 8,3 E-15 mole de TNT/mole d'air et 1,2E-14 mole de 2,4DNT/mole d'air. Ces unités équivalent aussi à 8,3 ppq m/m(TNT) et 12 ppq m/m (2,4-DNT). À de si faibles concentrations nous présumons que l'unité ppq m/m= ppq v/v. Il est probable que la concentration réelle d'explosifs soit plus basse, puisque tout déplacement d'air en surface du sol diminuera la concentration.

Selon nos résultats nous notons également que la concentration du 2,4DNT en phase vapeur dans le sol est plus élevée que celle du TNT, malgré le fait que la concentration totale du 2,4DNT soit inférieure à celle du TNT.

TABLEAU 12 - Prédiction de concentration de TNT et de 2,4DNT pour une mine TMA-4 enfouie à 15 cm pour une période de 1000 jours

	Concentration de TNT				Concentration de 2,4DNT			
Distance	TOTALE	SOLIDE	AQUEUSE	VAPEUR	TOTALE	SOLIDE	AQUEUSE	VAPEUR
(cm)	µg/cm²	µg/g de sol	µg/cm³ d'eau	µg/cm³ d'air	µg/cm²	µg/g de sol	µg/cm³ d'eau	µg/cm³ d'air
0	2.70E-01	2.68E-01	2.20E-03	2.16E-08	6.86E+00	6.76E+00	9.86E-02	1.27E-06
1	2.29E-01	2.27E-01	1.87E-03	1.83E-08	5.44E+00	5.36E+00	7.81E-02	1.01E-06
2	1.89E-01	1.88E-01	1.54E-03	1.51E-08	4.10E+00	4.05E+00	5.90E-02	7.60E-07
3	1.52E-01	1.51E-01	1.24E-03	1.22E-08	2.95E+00	2.90E+00	4.23E-02	5.46E-07
4	1.19E-01	1.18E-01	9.73E-04	9.52E-09	2.00E+00	1.97E+00	2.88E-02	3.71E-07
5	9.07E-02	9.00E-02	7.41E-04	7.24E-09	1.29E+00	1.27E+00	1.85E-02	2.39E-07
6	6.70E-02	6.65E-02	5.47E-04	5.35E-09	7.81E-01	7.70E-01	1.12E-02	1.45E-07
7	4.80E-02	4.76E-02	3.92E-04	3.84E-09	4.47E-01	4.40E-01	6.42E-03	8.27E-08
8	3.34E-02	3.31E-02	2.73E-04	2.67E-09	2.40E-01	2.37E-01	3.45E-03	4.45E-08
9	2.25E-02	2.23E-02	1.84E-04	1.79E-09	1.21E-01	1.20E-01	1.75E-03	2.25E-08
10	1.47E-02	1.45E-02	1.20E-04	1.17E-09	5.77E-02	5.69E-02	8.29E-04	1.07E-08
11	9.25E-03	9.18E-03	7.55E-05	7.39E-10	2.57E-02	2.53E-02	3.69E-04	4.76E-09
12	5.65E-03	5.60E-03	4.61E-05	4.51E-10	1.07E-02	1.06E-02	1.54E-04	1.99E-09
13	3.34E-03	3.31E-03	2.72E-05	2.68E-10	4.21E-03	4.15E-03	6.04E-05	7.79E-10
14	1.90E-03	1.89E-03	1.56E-05	1.52E-10	1.54E-03	1.52E-03	2.22E-05	2.86E-10
15	1.05E-03	1.04E-03	8.58E-06	8.39E-11	5.30E-04	5.22E-04	7.61E-06	9.82E-11

Selon notre modèle les concentrations de composés chimiques volatils dans l'air du sol sont donc extrêmement faibles. Étant donné la sensibilité actuelle des systèmes de détection, il est très peu probable que de si faibles concentrations de composés volatils de (l'ordre des ppq) pourront être détectées. Des moyens d'amplifier l'empreinte chimique seraient donc nécessaires afin d'augmenter la concentration des composés en phase vapeur au niveau de sensibilité des détecteurs

Étant donné ces concentrations si faibles, il apparaît que la détection des composés dans les phases solide et aqueuse serait potentiellement plus facilement réalisable. L'extraction de

particules de sol, par aspiration ou par échantillonnage, suivie de la désorption des composés adsorbés dans ces particules permettrait d'augmenter l'amplitude du signal chimique et faciliterait la détection des CCRE dans le sol. Cette approche a été expérimentée par le CRDV (réf. 11,12) et exigerait un détecteur 10 à 100 fois plus sensible pour détecter ainsi des concentrations de l'ordre de 1-10 ppt m/m.

On doit noter que dans la simulation effectuée, on avait arbitrairement choisi un temps d'enfouissement de la mine de 1000 jours (2,7 ans). La détection de mines fraîchement enfouies sera encore plus difficile. Une simulation effectuée en utilisant nos modèles indique qu'un minimum de 150 jours est nécessaire afin qu'un signal chimique soit présent à la surface du sol. Ce signal est toutefois extrêmement faible, de l'ordre de concentration totale de 2,4E-14 $\mu g/cm^3$ de sol pour le TNT. La concentration en phase vapeur de cette concentration totale serait de l'ordre de 1,9E-21 $\mu g/cm^3$ d'air ou 2,03E-25 mole TNT/mole d'air. Le 2,4DNT ne génère aucun signal à la surface du sol pour ce temps d'enfouissement.

5.2 Sommaire

Suite à nos études des phénomènes de partition et de transport des composés chimiques relatifs aux explosifs dans la matrice du sol, nous tirons les conclusions suivantes :

- la majorité des composés chimiques relatifs aux explosifs, (plus de 95 % de la concentration totale) se retrouve dans la phase solide du sol, adsorbés sur les particules du sol ;

- très peu de composés sont présents dans la phase vapeur (moins de 1.9E-7% la concentration totale) sont volatilisé dans l'air contenue dans le sol ;

- le modèle mathématique développé semble adéquat pour permettre de prédire la concentration totale de composés dans le sol, dans la mesure où les conditions entourant les mines présentent des propriétés isotropes ;

- les mines TMA-3, fournissent une empreinte chimique environ 100 fois supérieures à celle des mines TMA-4 pour le TNT. Le type de matériel utilisé

pour le boîtier de la TMA-3 est probablement à l'origine du plus grand flux de composés à travers les parois de cette mine;

- comme prévu, les valeurs des coefficients de diffusion effective, D_{eff}, pour le TNT et le 2,4DNT sont plus élevées (environ 40 fois pour le TNT et 15 fois pour le 2,4DNT) que les coefficients de diffusion par diffusion simple, D_{diff}, qui figurent au tableau 10. Cela indique l'influence importante des vitesses de propagation des composés par infiltration et évaporation dans la phase aqueuse.

- le coefficient de diffusion effective D_{eff} du TNT, calculé à l'aide des données expérimentales est supérieur (environ 1.4 fois) au D_{eff} du 2,4DNT. Cela indique que le TNT sera transporté plus rapidement dans la matrice du sol que le 2,4DNT. Ces résultats vont à l'encontre des résultats anticipés lors de l'étude de partition et des calculs théoriques des coefficients de diffusion qui figurent au tableau 7. D'autres essais ou analyses sont nécessaires pour déterminer les raisons de ce comportement.

- on a estimé que la concentration de composés chimiques en phase vapeur à la surface du sol sera moins de 8,3 ppq v/v pour le TNT et moins de 12 ppq v/v pour le 2,4DNT. Cette concentration est très faible et ne peut être mesurée avec aucun détecteur actuel de composés volatils, y compris le nez du chien. Des moyens d'extraire les composés adsorbés sur les particules de sol doivent être évalués afin d'augmenter la concentration des composés sous forme de vapeur.

- il est fort probable que les déplacements d'air à la surface du sol réduisent la concentration de vapeur évaluée dans ce rapport. En fait, la concentration réelle est probablement plus basse de l'ordre du ppq v/v.

- la détection par traces de composé nécessite un temps d'enfouissement minimum pour qu'un signal chimique puisse être détecté à la surface du sol. Ce temps d'enfouissement variera selon le type de mine, les conditions du sol, le type de composés et la sensibilité du détecteur. Selon notre modèle et la sensibilité des systèmes actuels, nous estimons qu'un temps d'enfouissement

>150 jours sera nécessaire pour que la concentration totale d'un composé puisse être détectée dans le sol.

RÉFÉRENCES

(1) http://www.supportunicef.org/news/landmines.htm

(2) Johnston, J.M., "Enhanced Canine Explosives Detection", Institute for Biological Detection Systems, Auburn University, Office of Special Technology, 10530 Riverview Road, Fort Washington, MD 20744, Contract Report AL 36849-5532.

(3) Williams, M., Johnston, J.M. Waggomer, L.P., Edge, C.C., Dugan, R.E., Hallowell, S.F., "Determination of the Canine Detection Odor Signature for NG Smokeless Powder", Proceeding of the Second Explosives Detection Technology Symposium and Aviation Security Technology Conference, Atlantic City, NJ November 12-15, p 328-339 (1996).

(4) Elias, L., "Aircraft Search Trials and Laboratory Evaluation of Explosive Detector Dogs", Proceeding of the Second Explosives Detection Technology Symposium and Aviation Security Technology Conference, Atlantic City, NJ November 12-15, p 340-345 (1996).

(5) Fischer, D.S., Brasher, J.D., Malone, R.L., Halowell, S.F., Gresham, D., Rae, C., "The Effectiveness of Quality Control Aids in Verifying K-9 Team Explosives Detection", Proceeding of the Second Explosives Detection Technology Symposium and Aviation Security Technology Conference, Atlantic City, NJ November 12-15, p 346-351 (1996)

(6) Dean, E.E., Tomlinson, S.J., "The Scientific Development of an Efficient Detector Dog Through Olfaction and Behavioral Modification", Proceeding of the International Symposium on the Analysis and Detection of Exploisves, March 29-31, Virginia FBI academy, Quantico (1983).

(7) Langer, K., "A Guide to Sensor Design for Land Mine Detection", The Detection of Abandonned Landmines : A humanitarian Imperative Seeking A Technical Solution : Eurel International Conference, 7-9th October (1996).

(8) Désilets, S., "Detection Trials of Buried Landmines by Trace Explosive Detection (TED)" Defence Research Establishment Valcartier, Québec, Canada, December 1997, DREV TM – 9721 (1997).

(9) "Detection and Remediation Technologies for Mines and Minelike Target III", Proceeding of the 12th Annual International Symposium on Aerospace Society for Optical Engineering (SPIE), 13-17 April 1998, Vol. 3392, Session 10-13, p 383-574, (1998).

(10) "Detection and Remediation Technologies for Mines and Minelike Target IV", Proceeding of the 13th Annual International Symposium on Aerospace Society for Optical Engineering (SPIE), 5-8 April 1999, Vol. 3710, Session 5-9, (1999).

(11) Désilets, S., Haley, L.V., Thekkadath, U., "Trace Explosive Detection for Finding Landmines", Proceeding of the 12th Annual International Symposium on Aerospace Society for Optical Engineering (SPIE), 13-17 April 1998, ISSN 0277-786X, ISBN 0-8194-2841-8, Vol. 3392, Session 10-13, p 441-452, (1998).

(12) "Design Construction and Optimization of an Experimental Land Mine Detector Based on Ion Mobility Spectrometry", CPAD technology (IDS), DREV Final contract report , CR-1999-070, October 5, (1996).

(13) Durocher, R., Noël, P., et Bordeleau, P., Odorat Électronique : applications à la détection de mines et d'explosifs, 67e congrès de l'ACFAS, Université d'Ottawa, ON, 10-14 mai (1999).

(14) Lyman, Reidy and Levy, Mobility and Degradation of Organic Contaminants in Subsurface Environments, Camp Dresser&McKee Inc (1992).

(15) Phelan, J.M., and Weeb, S.W., "Simulation of the Environment Fate and Transport of Chemical Signature from Buried Landmines", Proceeding of the 12th Annual International Symposium on Aerospace Society for Optical Engineering (SPIE), 13-17 April 1998, ISSN 0277-786X, ISBN 0-8194-2841-8, Vol 3392, Session 10-13, p509-520 (1998).

(16) Jury, W.A., Spencer, W.F., Farmer, W.J., "Behaviour Assessment Model for Trace Organics in Soil", I. Model Description, Journal of Environmental Quality, 12(4), (1983).

(17) Pettyjohn, W.A. et A.W. Haunslow, Organic Compounds and Groundwater Pollution, Proceedings of 2nd National Symposium on Aquifer Restoration and Grounwater Monitoring, D.M. Nelson, National water Well Associstion, (1982).

(18) Dunne, T et Leopold, L.B., "Water in Environmental Planning", W.H. Freman & Co, (1978).

(19) Little, A.D., inc, "Prediction of Soil and Sediment Sorption for Organic Compounds", Office of Water Regulation and Standards, U.S., EPA, Washington, D.C., (1987).

(20) Donigian, A.S., Jr., T.Y.R. Lo et E.W. Shanahan, "Ground Water Contamination and Emergency Response Guide", *Part III*, Noyes Publications, Park Ridge, NJ, (1984).

(21) Stanley M. Walas, "Modeling with Differential Equations in Chemical Engineering", Butterworth-Heinemann, (1991).

(22) Alonso, M., Finn, E.J., "Physique générale, deuxième édition, tome 1, Mécanique et thermodynamique", Inter Éditions, (1986).

(23) Spiegel, M.R., "Formules et Tables de Mathématiques", Serie Schaum, Mc Graw-Hill, (1974).

(24) Strum, R.D., Ward, J.R., "Laplace Transform Solution of Differential Equations", Prentice-Hall Inc, (1968).

(25) George V., Jenkins T. F., Legget D., "Piecing Together the Chemical Signature of a Landmine we Know Now", Proceeding of the 13th Annual International Symposium on Aerospace Society for Optical Engineering (SPIE), 5-9 April 1999, Vol 3710, paper no 3710-157, (1999).

(26) Director of Military Engineering Demining Action Centre, NDDAC "The Canadian Forces Landmine Database" '*99*, ministère de la Défense nationale, (1999).

ANNEXE A

Développement des coefficients de partition

L'équation de concentration totale :

$$C_T = \rho_b C_s + \theta_l C_l + \theta_a C_v \qquad \text{(A1)}$$

Peut être réécrite en utilisant les équations d'équilibre entre les phases suivantes :

$$C_v = K_H C_l \qquad \text{(A2)}$$

Et

$$C_s = K_d C_l \qquad \text{(A3)}$$

Le remplacement des équations (A2) et (A3) dans l'équation (A1) donne :

$$C_T = C_l[\rho_b K_d + \theta_l + \theta_a K_H] \qquad \text{(A4)}$$

En remplaçant C_l de l'équation (A4) par :

$$C_l = \frac{C_v}{K_H} \qquad \text{(A5)}$$

Donne :

$$C_T = \frac{C_v}{K_H}[\rho_b K_d + \theta_l + \theta_a K_H] = C_v\left[\rho_b \frac{K_d}{K_H} + \frac{\theta_l}{K_H} + \theta_a\right] \qquad \text{(A6)}$$

En remplaçant C_l de l'équation (A4) par :

$$C_l = \frac{C_s}{K_d} \qquad \text{(A7)}$$

Donne:

$$C_T = \frac{C_S}{K_d}[\rho_b K_d + \theta_l + \theta_a K_H] = C_S\left[\rho_b + \frac{\theta_l}{K_d} + \frac{\theta_a K_H}{K_d}\right] \quad \text{(A8)}$$

En égalant les équations (A4), (A6) et (A8) nous obtenons :

$$C_T = C_l[\rho_b K_d + \theta_l + \theta_a K_H] = C_V\left[\rho_b \frac{K_d}{K_H} + \frac{\theta_l}{K_H} + \theta_a\right] = C_S\left[\rho_b + \frac{\theta_l}{K_d} + \theta_a \frac{K_H}{K_d}\right] \quad \text{(A9)}$$

Cette équation peut-être réécrite sous la forme :

$$C_T = R_l C_l = R_V C_V = R_S C_S \quad \text{(A10)}$$

Où:

$$R_l = [\rho_b K_d + \theta_l + \theta_a K_H] \quad \text{(A11)}$$

$$R_V = \left[\rho_b \frac{K_d}{K_H} + \frac{\theta_l}{K_H} + \theta_a\right] \quad \text{(A12)}$$

$$R_S = \left[\rho_b + \frac{\theta_l}{K_d} + \theta_a \frac{K_H}{K_d}\right] \quad \text{(A13)}$$

Calculs des proportion de concentration

De l'équation A1, nous pouvons obtenir :

$$\frac{C_T}{C_T} = \rho_b \frac{C_S}{C_T} + \theta_l \frac{C_l}{C_T} + \theta_a \frac{C_V}{C_T} \quad \text{(A14)}$$

En utilisant l'équation (A10), l'équation (A14) peut être réécrite comme :

$$\frac{C_T}{C_T} = \frac{\rho_b}{R_s} + \frac{\theta_l}{R_l} + \frac{\theta_a}{R_v} \qquad \text{(A15)}$$

Qui donne :

$$C_T = \frac{\rho_b}{R_s} C_T + \frac{\theta_l}{R_l} C_T + \frac{\theta_a}{R_v} C_T \qquad \text{(A16)}$$

Les proportions de la concentration totale (C_T) dans chacune des phases solide, aqueuse et vapeur sont donc équivalantes à :

$$\frac{\rho_b}{R_s} = \%_{\text{solide}} \qquad \text{(A17)}$$

$$\frac{\theta_l}{R_l} = \%_{\text{aqueuse}} \qquad \text{(A18)}$$

$$\frac{\theta_a}{R_v} = \%_{\text{Vapeur}} \qquad \text{(A19)}$$

ANNEXE B

Solution analytique de l'équation de transport

Étant donné l'équation :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \qquad \text{(B1)}$$

et les conditions initiales :

$C(x,0)=0$ (a)

$C(0,t)=C_o$ (b)

$C(\infty,t)=0$ (c)

Prenant la transformée de Laplace de l'équation par rapport à t, donne :

$$S\overline{C}(s) - C(x,0) = D\frac{\partial^2 \overline{C}(s)}{\partial x^2} \qquad \text{(B2)}$$

Étant donné (a) :

$$S\overline{C}(s) = D\frac{\partial^2 \overline{C}(s)}{\partial x^2} \qquad \text{(B3)}$$

Les conditions (b) et (c) donnent alors :

$$\overline{C}(0,s) = \frac{C_o}{S} \qquad \text{(e)}$$

$$\overline{C}(\infty,s) = 0 \qquad \text{(f)}$$

L'équation (B3) peut être réécrite pour donner :

$$\frac{\partial^2 \overline{C}}{\partial x^2} - \frac{S}{D}\overline{C} = 0 \qquad \text{(B4)}$$

L'application du différentiateur à l'équation (B4) donne :

$$\left[\partial^2 - \frac{S}{D}\right]\overline{C} = 0 \qquad \text{(B5)}$$

Afin de déterminer les racines de l'équation, nous posons :

$$\left[m^2 - \frac{S}{D}\right] = 0 \qquad \text{(B6)}$$

Cette équation possède les deux racines réelles :

$$m = \pm\sqrt{\frac{S}{D}} \qquad \text{(B7)}$$

Selon ces racines, la forme générale de la solution sera :

$$\overline{C} = A\exp^{-\sqrt{\frac{S}{D}}x} + B\exp^{\sqrt{\frac{S}{D}}x} \qquad \text{(B8)}$$

Appliquant la condition (f), nous obtenons B=0,

Appliquant la condition (e), nous obtenons :

$$A = \frac{C_o}{S} \tag{B9}$$

L'équation (B8) devient donc :

$$\bar{C}(x,s) = \frac{C_o}{S} \exp^{-\sqrt{\frac{S}{D}}x}$$

Appliquant l'équation inverse de Laplace à cette équation afin de nous donner C(x,t) donne :

$$C(x,t) = C_o \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \tag{B10}$$

ANNEXE C

Données techniques de mines TMA-3 et TMA-4

Mine Name: TMA-3 **Type:** AT **Origin:** Serbia

Action of Mine: Pressure Actuated Blast

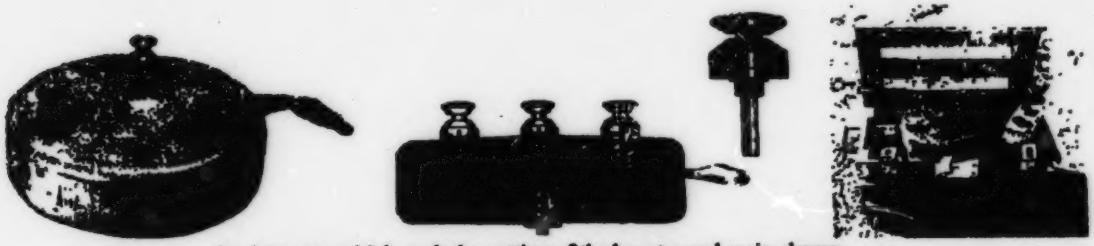
Material: Cast
Colour: Brown Green
Shape: Circular
Length in mm: N/A
Explosive Content: 6.5 kg of TNT
Width in mm: N/A
Height in mm: 81
Markings: TMA-3 and Lot # in black on top
Diameter in mm: 267
Stampings: Unknown
Weight in grams: 6600
Fuze # 1: 3 x UTMAH-3 Chemical Pressure
Fuze # 2: Unknown

User Countries: Angola Bosnia Herzegovina Croatia Eritrea Ethiopia Iraq Kuwait Lebanon Namibia Serbia South Africa Sudan Zambia

Description: The TMA-3 is a circular, cast explosive AT mine which is designed to damage or destroy vehicles by blast effect. The explosive is bonded to a fiber mesh and sprayed with a very thin plastic cover to make it water proof. The TMA-3 resembles a round swiss cheese and has a cloth handle molded into its side. It has three fuze cavities on the top and one anti-disturbance fuze cavity centered on the bottom. The TMA-3 contains 6.5 kg of cast TNT and it uses the UTMAH-3 chemical action pressure fuze which requires 180 kg of pressure to actuate. The TMA-3 is highly resistant to blast over pressure from explosive clearing methods such as the Giant Viper and MICLIC.

The anti-disturbance fuze cavity can accept any Serbian booby-trap fuze including the UMOP-1 pressure release which requires only 3 mm of movement to function. In Croatia the TMA-3 has been encountered broken into three seperate sections with one fuze to function each, in this way it is actually three seperate mines. Th. TMA-3 cannot be located using metal detectors under most field conditions.

Operation: Pressure of 180 kg on one of the three fuze heads will cause the glue/silicon seal to fail and allow the plunger to drive downward and rupture a disk containing a friction sensitive pyrotechnic compound. When this compound ignites it sends a flame into



the detonator which explodes setting of the booster and main charge.

Hazards: The TMA-3 cannot be located using metal mine detectors under most field conditions. In Croatia this mine has been observed buried 20 cm deep within a 1 meter radius of surface laid TMM-1 AT mines. This tactic could leave a functioning mine after a standard blow in place (BIP) of the TMM-1. This mine has also been observed laid in potholes with fresh tar poured over them to smooth the road surface. On detonation the mine will normally cause a mobility kill on the vehicle as well as propel secondary fragmentation out to a radius of 150 to 225 meters based on the following formula [cube root of explosive weight in kg x 2.2 x 100 meters] for safe fragmentation radius.

Approach Hazards: The TMA-3 has conventional pressure fuzing. It is a blast mine with low metal content which can be laid mechanically or by hand. Observe standard AT drills

Copyright Her Majesty the Queen as Represented By The Minister of National Defence Canada 1997478

Mine Name: TMA-4 **Type:** AT **Origin:** Serbia

Action of Mine: Pressure Actuated Blast

Material: Plastic **Colour:** Green Olive

Shape: Circular

Length in mm: N/A **Explosive Content:** 5.5 kg of TNT

Width in mm: N/A

Height in mm: 65 **Markings:** TMA-4 and Lot # in yellow on top

Diameter in mm: 285

Stampings: Unknown

Weight in grams: 6300

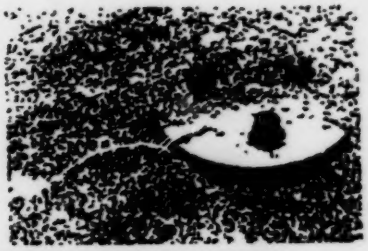
Fuze # 1: 3 x UTMAH-4 Chemical Pressure

Fuze # 2: None

User Countries: Angola Bosnia Herzegovina Croatia Lebanon Namibia Serbia South Africa Western Sahara Zambia

Description: The TMA-4 is a circular, plastic bodied AT mine which is designed to damage or destroy vehicles by blast effect. The TMA-4 resembles a sharp edged swiss cheese and has a rope handle running through a hole in the mine body. The mine has three evenly spaced fuze cavities on the top and no anti-disturbance fuze cavities. The mine uses 3 x UTMAH-4 chemical action pressure fuzes,weighing 160gms each which are made of bakelite and require 120 kg of continuous pressure to actuate. The TMA-4 cannot be located using metal detectors under most field conditions so the most effective method for locating the mine is prodding by hand. If the TMA-4 is known to be used and you are getting contacts with metal detectors suspect an improvised anti-lift device and blow the mine in place (BIP). This mine is highly resistant to blast overpressure from explosive clearing methods such as the Giant Viper and MICLIC.

Operation: Pressure of 120 kg on one of the three fuzeheads will cause the glue/silicon seal to fail and allow the plunger to drive downward and rupture a disk containing a friction sensitive pyrotechnic compound. When this compound ignites it sends a flame into the detonator which explodes setting of the booster and main charge.



Hazards: The TMA-4 cannot be located using metal detectors under most field conditions. On detonation the mine will normally cause a mobility kill on the vehicle as well as propel secondary fragmentation out to a radius of 150 to 225 meters based on the following formula [cube root of explosive weight in kg x 2.2 x 100 meters] for safe fragmentation radius.. Never hold the UTMAH-4 fuzes by the prong when unscrewing them, ensure to hold the fuze by its base close to the mine body. Twisting the prong on top of the fuze could cause it to function

Approach Hazards: The TMA-4 has conventional pressure fuzing. It is a blast mine with low metal content which can be laid mechanically or by hand. Observe standard AT drills

NON CLASSIFIÉ

DISTRIBUTION INTERNE

DREV TR 1999-120

1- Directeur Général

1- Directeur général adjoint

6 – Bibliothèque des documents

1 – Dr S. Désilets (auteur)

1 – SLt R. Durocher (author)

1 – Dr S. Thiboutot

1 – Dr G. Ampleman

1 – Dr L.S. Lussier

1 – CS/MÉ G. Bérubé

NON CLASSIFIÉ

DISTRIBUTION EXTERNE

DREV TR 1999-120

1 – DRDKIM

1 – DRDKIM (unbound copy)

1 – Dr. T.F. Jenkins (auteur)

1 – M.E. Walsh (auteur)

1- Prof. C. Bordeleau (RMC Kingston)

1 – Hd/CCMAT (CRDS)

1 – Maj. Al Carruthers (CRDS)

1 – Dr. J. McFee (CRDS)

1 – Dr. C. Weickert (CRDS)

1 – Lcol N. Levert (DMil/E4)

1 –Nancy Liston (CRREL)

1 –Vivian George (Draper Laboratories)

SANS CLASSIFICATION
COTE DE SÉCURITÉ DE LA FORMULE
(plus haut niveau du titre, du resume ou des mots-clefs)

FICHE DE CONTRÔLE DU DOCUMENT

1 PROVENANCE (le nom et l'adresse) CRDV/DREV	2. COTE DE SÉCURITÉ (y compris les notices d'avertissement, s'il y a lieu) UNCLASSIFIED

3 TITRE (Indiquer la cote de sécurité au moyen de l'abréviation (S, C, R ou U) mise entre parenthèses, immédiatement après le titre)
Evaluation of the Vapours from Buried Mines: Theory of Partition and Transport of Explosives in soils

4 AUTEURS (Nom de famille, prénom et initiales Indiquer les grades militaires, ex Bleau, Maj Louis E.)
R Durocher, S. Désilets,P Noel, C Bordeleau, T.F. Jenkins, M.E. Walsh

5 DATE DE PUBLICATION DU DOCUMENT (mois et année) March 2001	6a. NOMBRE DE PAGES 80	6b. NOMBRE DE REFERENCES 26

7. DESCRIPTION DU DOCUMENT (La catégorie du document, par exemple rapport, note technique ou mémorandum Indiquer les dates lorsque le rapport couvre une période définie.)
Rapport du CRDV

8. PARRAIN (le nom et l'adresse)
CRDV/DREV, 2459 boul, Pie XI North, Val-Bélair, G3J 1X5, Quebec, Canada

9a NUMÉRO DU PROJET OU DE LA SUBVENTION (Spécifier si c'est un projet ou une subvention) 2nb19	9b NUMÉRO DE CONTRAT aucun
10a NUMERO DU DOCUMENT DE L'ORGANISME EXPÉDITEUR DREV TR 1999-120	10b AUTRES NUMÉROS DU DOCUMENT N/A

11 ACCÈS AU DOCUMENT (Toutes les restrictions concernant une diffusion plus ample du document, autres que celles inhérentes à la cote de sécurité)

- ☒ Diffusion illimitée
- ☐ Diffusion limitée aux entrepreneurs des pays suivants (spécifier)
- ☐ Diffusion limitée aux entrepreneurs canadiens (avec une justification)
- ☐ Diffusion limitée aux organismes gouvernementaux (avec une justification)
- ☐ Diffusion limitée aux ministères de la Défense
- ☐ Autres

12 ANNONCE DU DOCUMENT (Toutes les restrictions à l'annonce bibliographique de ce document. Cela correspond, en principe, aux données d'accès au document (11). Lorsqu'une diffusion supplémentaire (à d'autres organismes que ceux précisés à la case 11) est possible, on pourra élargir le cercle de diffusion de l'annonce)
Illimitée

SANS CLASSIFICATION
COTE DE LA SÉCURITÉ DE LA FORMULE
(plus haut niveau du titre, du résumé ou des mots-clefs)

SANS CLASSIFICATION

COTE DE LA SÉCURITÉ DE LA FORMULE
(plus haut niveau du titre, du résumé ou des mots-clefs)

13 SOMMAIRE (Un résumé clair et concis du document. Les renseignements peuvent aussi figurer ailleurs dans le document Il est souhaitable que le sommaire des documents classifiés soit non classifié. Il faut inscrire au commencement de chaque paragraphe du sommaire la cote de sécurité applicable aux renseignements qui s'y trouvent, à moins que le document lui-même soit non classifié Se servir des lettres suivantes (S), (C), (R) ou (U) Il n'est pas nécessaire de fournir ici des sommaires dans les deux langues officielles à moins que le document soit bilingue.)

The aim of this work was to evaluate the level of vapours from explosives in buried landmines Calculations were performed taking into account partitions and transport phenomena of explosives in soils These data were calculated by using a theoretical model combined with experimental measurements of explosives in soils (TNT and 2,4 DNT) The mine site located at Defence Research Establishment Suffield (DRES) had been prepared two years before the measurements and contained seven different mine types, mostly antitank (two types of anti- personnel mines were planted) Calculations were performed on the two mine types that showed the highest concentration of explosives in soils.

The study found that the level of trace explosives coming from buried mines was very low and that the concentration of chemical compounds was distributed as follows: Around 95 % of the overall concentration was found in solid phase, around 5 % in the liquid phase; and less than 1,9E-7 % in the vapour phase The vapour phase concentration at the soil surface after 1000 days was estimated to be less than 8.3 ppq v/v (parts per quadrillion 10-15) for TNT and less than 12 ppq v/v for 2,4-DNT. This concentration was at least 1000 times less than the detection limit of any electronic system as well as the dog. It suggests that the mines could be identified by an electronic system only by performing explosive detection in soils (as opposed to vapour detection). Consequently, these results suggest that dogs find buried landmines in two steps 1) Identification in the vapour phase of a smell other than explosives (possibly a human scent or another organic volatile compounds related to the presence of explosives) 2) Confirmation of a mine by sniffing soil particles containing explosives in the solid phase

14 MOTS-CLES, DESCRIPTEURS OU RENSEIGNEMENTS SPÉCIAUX (Expressions ou mots significatifs du point de vue technique, qui caractérisent un document et peuvent aider à le cataloguer. Il faut choisir des termes qui n'exigent pas de cote de sécurité. Des renseignements tels que le modèle de l'équipement, la marque de fabrique, le nom de code du projet militaire, la situation géographique, peuvent servir de mots-clés Si possible, on doit choisir des mots-clés d'un thésaurus, par exemple le "Thesaurus of Engineering and Scientific Terms (TESTS)" Nommer ce thésaurus Si l'on ne peut pas trouver de termes non classifiés, il faut indiquer la classification de chaque terme comme on le fait avec le titre.)

Explosive vapours, Trace explosive detection, mine, landmine,landmine detection, explosive detection, explosives in soil, explosive residues

515357

CA010545

SANS CLASSIFICATION

COTE DE SÉCURITÉ DE LA FORMULE
(plus haut niveau du titre, du résumé ou des mots-clefs)